

**Oxidation heterogener Legierungen -
Synthese und Kristallstrukturen neuer Phosphate,
Arsenate und Vanadate von
Cobalt und Eisen mit Indium, Thallium und Blei
sowie eines Blei-Kupfertellurats**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Pavlina Choleva
aus Galabovo, Bulgarien

Köln 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. Walter Jung
Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlicher Prüfung : 7. Juli 2004

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von Januar 2001 bis Januar 2004 im Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Walter Jung durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Jung danke ich herzlich für die Anleitung zu dieser Arbeit.
Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Für
meine Eltern,
meinen Sohn
und meinen Mann

Inhaltsangabe

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Oxidation heterogener Legierungen mit elementarem Sauerstoff eine geeignete Methode zur Herstellung von Einkristallen multinärer Phosphate, Arsenate und Vanadate von Kupfer und Nickel mit einem Nach-Übergangsmetall wie Indium, Thallium oder Blei als zweiter kationischer Komponente ist. Solche Stoffe sind im Gegensatz zu entsprechenden Verbindungen der Übergangsmetalle mit Alkali- oder Erdalkalimetallen bisher kaum beschrieben worden. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Verfahren, das allerdings nur selten zu phasenreinen Produkten führt, auf heterogene Legierungen in den Dreistoffsystemen (Pb, In, Tl) / Co / (P, As, V) sowie Tl / Fe / As und Pb / Cu / (V, Te) angewandt. Die Legierungen wurden durch Aufschmelzen der Elementgemenge in Quarzglasampullen und Abschrecken in Eiswasser oder nach dem Lichtbogen-Schmelzverfahren hergestellt. Ihre Gefügestrukturen wurden in einem Raster-Elektronenmikroskop und durch Röntgenfluoreszenzanalyse charakterisiert und ihr Oxidationsverhalten in Vorversuchen mit Hilfe der Differenzthermoanalyse und der Thermogravimetrie untersucht. Oxidationen im präparativen Maßstab erfolgten anschließend mit Mengen von ca. 1 g in Korundschiffchen in einer Sauerstoff-Strömungsapparatur. Aus den Reaktionsprodukten konnten Einkristalle der 13 unten aufgeführten, neuen Verbindungen isoliert werden. Die Strukturen wurden mit Röntgen-Einkristallmethoden bestimmt und die Zusammensetzungen durch Röntgenfluoreszenzanalysen abgesichert. Die Darstellung der Verbindungen in phasenreiner Form gelang nicht.

Pb₂Co(PO₄)₂ (blau, monoklin, Raumgruppe P2₁/c): Die Struktur ist eng verwandt mit der von Ba₂Co(PO₄)₂. Unterschiede sind auf die freien Elektronenpaare der Blei(II)-Kationen zurückzuführen.

PbCo₂(AsO₄)₂ (dunkelrot) und **PbCo₂(VO₄)₂** (schwarz) sind isotyp (tetragonal, Raumgruppe I 4₁cd) und bilden den SrNi₂(VO₄)₂-Typ aus.

InCoOPO₄ (dunkelrot, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma) ist isotyp zu InCuOPO₄ mit dem Unterschied, dass die Indiumatome nicht oktaedrisch sondern quadratisch pyramidal koordiniert sind.

InCo₆(AsO₄)₅ (violett, monoklin, Raumgruppe P2₁/c) bildet eine neue, komplizierte Struktur aus, in der ein Teil der Metallpunktlagen von Indium und Cobalt gemeinsam besetzt werden.

InCo₂V₃O₁₁ (dunkelbraun, triklin, Raumgruppe P-1) ist isotyp zu GaZn₂V₃O₁₁.

TlCo(PO₃)₃ (hellgelb, orthorhombisch, Raumgruppe Pbcm): Das Metaphosphat war bereits bekannt. Die früher nur vermutete Zugehörigkeit zum CoNH₄(PO₃)₃-Strukturtyp konnte jetzt durch die Strukturbestimmung an einem Einkristall bestätigt werden.

TlCoPO₄ und **TlCoAsO₄** (blau, monoklin, Raumgruppe P2₁) kristallisieren isotyp zu TlZnPO₄ und TlZnAsO₄ in einer aufgefüllten Tridymit-Struktur.

Tl₄Fe^{III}₄Fe^{II}₃O₂(AsO₄)₆ (schwarz, monoklin, Raumgruppe I/2m): Die gemischtvalente Verbindung bildet eine neue Kanalstruktur aus, in der Eisen(III) oktaedrisch und Eisen(II) zum Teil oktaedrisch und zum Teil trigonal bipyramidal koordiniert ist.

PbCu(TeO₅) (grün, triklin, Raumgruppe P-1) kristallisiert in einer neuen Struktur mit Kupfer in quadratisch planarer Koordination und Achter-Einfachketten aus eckenverknüpften TeO₆-Oktaedern.

Pb₂Cu₃FeO₂(VO₄)₃ (rotbraun, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma) bildet eine neue Kanalstruktur aus, in der ein Teil der Punktlagen von Eisen(III) und Kupfer(II) gemeinsam besetzt wird.

Co^{II}₃Co^{III}(VO₄)₃ (schwarz, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma): In der gemischtvalenten Verbindung (Lyonsit-Typ) besetzen die Cobalt(III)-Kationen eine Splitlage in flächenverknüpften Oktaedern.

Abstract

Previous work has proved that the oxidation of heterogeneous alloys with elemental oxygen is a suitable method for the synthesis of single crystals of multinary phosphates, arsenates and vanadates with copper and nickel and a post-transition element like indium, thallium or lead as a second cationic component. Unlike the corresponding alkali and alkaline earth metal compounds such species have rarely been reported in the literature. In the work presented this method, though it rarely leads to single phase products is applied to heterogeneous alloys from the ternary systems (Pb, In, Tl) / Co / (P, As, V) as well as Tl / Fe / As and Pb / Cu / (V, Te). The alloys were prepared by fusing mixtures of the elemental components in sealed silica tubes and subsequent quenching in ice water or by arc melting. Their textures were characterized by means of scanning electron microscopy and by X-ray fluorescence analyses. The oxidation behavior was studied by means of difference thermal analysis and thermogravimetry. Subsequent oxidation reactions on a preparative scale were carried out with 1 g samples in alumina boats in an oxygen-flow-apparatus. Single crystals of the thirteen new compounds listed below were obtained and structurally characterized via single crystal X-ray crystallography. Their compositions were confirmed by means of X-ray fluorescence analyses. Attempts to prepare the compounds in single phase form failed.

Pb₂Co(PO₄)₂ (blue, monoclinic, space group P2₁/c): The structure is closely related to that of Ba₂Co(PO₄)₂. Differences are due to the influence of the free electron pairs of the lead(II)-cations.

PbCo₂(AsO₄)₂ (dark red) and **PbCo₂(VO₄)₂** (black) are isotypic (tetragonal, space group I4₁cd) and form the SrNi₂(VO₄)₂-type of structure.

InCoOPO₄ (dark red, orthorhombic, space group Pnma) is isotypic with InCuOPO₄ with the difference that the indium atoms are in square pyramidal instead of octahedral coordination.

InCo₆(AsO₄)₅ (violet, monoclinic, space group P2₁/c) forms a new, complicated structure in which some of the metal sitesets are occupied in a disordered way by indium and cobalt atoms.

InCo₂V₃O₁₁ (dark brown, triclinic, space group P-1) is isotypic with GaZn₂V₃O₁₁.

TlCo(PO₃)₃ (pale yellow, orthorhombic, space group Pbcm): The metaphosphate has already been known. The CoNH₄(PO₃)₃ type of structure which previously had only been assumed could now be confirmed by the structure determination.

TlCoPO₄ and **TlCoAsO₄** (blue, monoclinic, space group P2₁) are isotypic with TlZnPO₄ and TlZnAsO₄ which form a stuffed tridymite derivative structure.

Tl₄Fe^{III}₄Fe^{II}₃O₂(AsO₄)₆ (black, monoclinic, space group I/2m): The mixed valent compound forms a new channel structure with iron(III)-cations in octahedral and iron(II)-cations partly in octahedral and partly in trigonal bipyramidal coordination.

PbCu(TeO₅) (green, triclinic, space group P-1) crystallizes with a new structure containing copper in square planar coordination and achter-single chains formed by corner sharing of TeO₆-octahedra.

Pb₂Cu₃FeO₂(VO₄)₃ (red-brown, orthorhombic, space group Pnma) forms a new channel structure in which some of the metal sitesets are occupied in a disordered way by iron(III)- and copper(II)-cations.

Co^{II}₃Co^{III}(VO₄)₃ (black, orthorhombic, space group Pnma): In the mixed valent compound cobalt(III)-cations (Lyonite-type) occupy split positions inside of face-sharing octahedra.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung	1
II Allgemeiner Teil	3
1 Arbeits- und Untersuchungsmethoden	
1.1 Ausgangsstoffe	3
1.2 Darstellung der abgeschreckten Legierungen	3
1.3 Oxidation der heterogenen Legierungen	4
1.4 Röntgenographische Untersuchungsmethoden	5
1.5 Rechenmethoden	6
1.5.1 Verwendete Programme und Geräte	6
1.5.2 Aufarbeitung der Einkristalldaten	7
1.6 Röntgenfluoreszenzmessungen	10
1.7 Differenzthermoanalyse DTA und Thermogravimetrie TG	11
 III Spezieller Teil	
2 Blei-Cobalt-Phosphat, -Arsenat und -Vanadat	
2.1 Synthese und Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$	
2.1.1 Vorbemerkungen	12
2.1.2 Der Verlauf der Oxidation von Pb/Co/P-Legierungen	12
2.1.3 Darstellung von Einkristallen	13
2.1.4 Strukturbestimmung	13
2.1.5 Strukturbeschreibung und Diskussion	17
2.2 Synthese und Kristallstruktur von $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$	
2.2.1 Der Verlauf der Oxidation einer Pb/Co/As-Legierung.	23
2.2.2 Darstellung von Einkristallen	23
2.2.3 Strukturbestimmung	25
2.2.4 Strukturbeschreibung und Diskussion	29

3 Indium-Cobalt-Phosphat und -Arsenat

3.1 Indium (III)- cobalt (II)-oxidphosphat InCoOPO_4

3.1.1 Darstellung von Einkristallen	34
3.1.2 Strukturbestimmung	34
3.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion	37

3.2 Synthese und Kristallstruktur von $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$

3.2.1 Darstellungen von Einkristallen	42
3.2.2 Strukturbestimmung	43
3.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion	49

4 Zwei Phosphate und ein Arsenat des Cobalts mit Thallium

4.1 Synthese und Kristallstruktur von TlCoPO_4 und TlCoAsO_4

4.1.1 Vorbemerkungen zur Kristallchemie des einwertigen Thalliums in Phosphaten und Arsenaten des Formestyps $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{XO}_4$	55
4.1.2 Herstellung und Untersuchung von Tl/Co/P - und Tl/Co/As -Legierungen	55
4.1.3 Der Verlauf der Oxidation von Tl/Co/As und T/Co/P -Legierungen	57
4.1.4 Darstellung von TlCoPO_4 und der TlCoAsO_4 durch Oxidation von Tl/Co/P - bzw. Tl/Co/As -Legierungen	58
4.1.5 Strukturbestimmung	59
4.1.6 Strukturbeschreibung und Diskussion	65

4.2 Das Thallium(I)- cobalt(II)-metaphosphat $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$

4.2.1 Vorbemerkungen	68
4.2.2 Darstellung von Einkristallen	68
4.2.3 Strukturbestimmung	68
4.2.4 Strukturbeschreibung und Diskussion	71
4.2.5 Pulver-Untersuchungen	73

5 Thallium(I)-eisen(II, III) - oxidarsenat	$\text{Tl}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$
5.1 $\text{Tl}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ - ein gemischtvalentes eisen(II, III)-arsenat	
5.1.1 Vorbemerkungen	74
5.1.2 Darstellung von Einkristallen	74
5.1.3 Strukturbestimmung	75
5.1.4 Strukturbeschreibung und Diskussion	79
 6 Cobalt - vanadate	
6.1 $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ - ein gemischtvalentes Cobalt (II)-Cobalt (III)-vanadat	
6.1.1 Vorbemerkungen	83
6.1.2 Darstellung von Einkristallen	83
6.1.3 Strukturbestimmung	84
6.1.4 Strukturbeschreibung und Diskussion	90
6.2 Indium(III)-cobalt(II)-vanadat $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$	
6.2.1 Darstellung von Einkristallen	94
6.2.2 Strukturbestimmung	94
6.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion	98
 7 Blei - kupfer(II)-eisen(III)-vanadat	
7.1 Synthese und Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$	
7.1.1 Darstellung von Einkristallen	102
7.1.2 Strukturbestimmung	102
7.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion	107
 8 Blei-kupfer(II)-metatellurat	PbCuTeO_5
8.1 Synthese und Kristallstruktur von PbCuTeO_5	
8.1.1 Darstellung von Einkristallen	113
8.1.2 Strukturbestimmung	113
8.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion	119
 9 Zusammenfassung	123
 IV Literatur	131

I Einleitung

Eine der am häufigsten angewendeten Methoden zur Darstellung wasserfreier, multinärer Phosphate, Arsenate und Vanadate ist die Umsetzung von Gemengen aus Elementoxiden oder aus den entsprechenden binären Salzen in einer diffusionskontrollierten Festkörperreaktion. Die Elementoxide werden dabei zum Teil erst durch thermische Zersetzung von Hydroxiden, Nitraten, Carbonaten oder Oxalaten hergestellt. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Umsetzung zum Endprodukt zumeist hohe Temperaturen erfordert. Deshalb sind thermisch labile Verbindungen auf diesem Wege nicht zugänglich. Außerdem gelingt es dabei häufig nicht, Einkristalle für die Röntgen-Strukturanalys zu erhalten. Eine Alternative ist in solchen Fällen die Hydrothermalsynthese. Hier werden jedoch oft wasserhaltige Verbindungen gebildet. Als weitere Darstellungsmethode sind Transportreaktionen, zumeist mit Iod als Transportmittel, zu nennen.

In der letzten Jahren hat sich nun gezeigt, dass die Oxidation intermetallischer Phasen und heterogener Legierungen mit elementarem Sauerstoff zur Herstellung von Einkristallen von multinären oxidischen Verbindungen geeignet ist. Die Methode wurde erstmals von R. Hoppe [1, 2, 3] beschrieben. Bei der Oxidation der Zintl-Phasen NaTl, LiIn und KTl mit Sauerstoff erhielt er die Verbindungen NaTlO₂, LiInO₂ und KTlO₂, und durch Umsetzung von CsAu im abgeschlossenen System mit einem Unterschuss an Sauerstoff konnte er das erste Oxoaurat(I), CsAuO [4], darstellen.

Zur Darstellung des Hochtemperatur-Supraleiters YBa₂Cu₃O_{7-δ} verbrannten P. J. Yvon et al. ein 2:1-Gemenge aus BaCu und YCu im Sauerstoffstrom [5]. Später wurde diese Methode durch H.-U. Schuster weiter ausgebaut. Durch Oxidation von abgeschreckten Legierungen mit Sauerstoff konnten die bereits bekannten Hochtemperatursupraleiter YBa₂Cu₃O_{7-δ} [6], Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} [7] und Tl₂Ca₂BaCu₂O_{8-δ} [8, 9] in guter Reinheit dargestellt werden.

Danach wurde dieser Syntheseweg von W. Jung zur Darstellung ternärer und quaternärer Phosphate, Arsenate und Vanadate von Kupfer und Nickel, häufig mit Thallium als zweiter kationischer Komponente angewendet. So konnten zunächst die folgenden Kupferverbindungen dargestellt werden: Cu₄O(PO₄)₂ [10], CuInOPO₄ [11], TlCu^ICu^{II}P₂O₇ [12], Tl₄Cu₄(P₂O₇)₃ [13], TlCuPO₄ [14] TlCuAsO₄ [14], (Al_{0.5}Ga_{0.5})CuOAsO₄ [15], Tl₂CuAsO₄ [16], TlCu₅O(VO₄)₃ [17], TlCu₂AsO₅ [18], InCuVO₄ [19]. Kürzlich gelang die Darstellung eine Reihe von Thalliumverbindungen des Nickels und Eisens: TlNiPO₄ [20], TlNi₄(PO₄)₃ [20], Tl₄Ni₇(PO₄)₆ [20], Tl₂Ni₄(P₂O₇)(PO₄) [20], Tl₃Fe₃(AsO₄)₄ [21], Tl₇Fe₇O₂(AsO₄)₈ [21] und Tl₄Fe₃Ni(PO₄)₅ [21].

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit war die Synthese und strukturelle Charakterisierung von ternären Phosphaten, Arsenaten und Vanadaten des Cobalts mit Indium, Thallium und Blei. Daneben sollten die Untersuchungen über entsprechende Eisenverbindungen fortgesetzt und Tellurate mit einbezogen werden.

Während multinäre Phosphate und Arsenate der Übergangsmetalle mit Alkali- und Erdalkalimetallen schon seit langem in großer Zahl bekannt sind, ist über entsprechende Verbindungen des einwertigen Thalliums bisher kaum berichtet worden. Sie sind aber vor allem in Bezug auf die Umgebung der Tl^+ -Ionen von kristallchemischem Interesse.

II Allgemeiner Teil

1 Arbeits- und Untersuchungsmethoden

1.1 Ausgangsstoffe

Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Präparate wurden folgende Ausgangsstoffe verwendet:

Thallium	99%	Stange	Riedel de Häen AG, Seelze-Hannover
Indium	99.99%	Stücke	Johnson Matthey Chemicals Ltd.
Blei	99.99%	Stücke	Johnson Matthey Chemicals Ltd.
Cobalt	99.99%	Pulver	MERCK & Co
Kupfer	99.99%	Stange	Riedel de Häen AG, Seelze-Hannover
Vanadium	99.99%	Pulver	ABSR GmbH & Co, Karlsruhe
Phosphor	98%	Pulver unter Argon	Riedel de Häen AG, Seelze-Hannover
Arsen	99.99%	Stücke	BHD Chemicals Ltd., Poole, England
Tellur	99.99%	Pulver	Riedel de Häen AG, Seelze-Hannover

Die Gehaltsangaben in Gewichtsprozenten beziehen sich auf die Angaben der Hersteller.

1.2 Darstellung der abgeschreckten Legierungen

Das Gelingen der Synthese bzw. die Reinheit der Oxidationsprodukte hängt nach den bisherigen Erfahrungen entscheidend von der Form des eingesetzten Materials ab, insbesondere von der Homogenität und der Kristallinität der Legierungsbestandteile [13]. Wichtig ist vor allem ein wirkungsvolles Abschrecken der Schmelze, durch das störende Seigerungeffekte vermindert werden.

Die Darstellung der arsen- und phosphorhaltigen Ausgangslegierungen für die Oxidation im Sauerstoffstrom erfolgte durch Einwaage der Elemente im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis. Die Gesamteinwaagen betrugen hierbei zwischen 1 und 1.5 g. Die Gemenge wurden unter Argon in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Das Aufschmelzen der Elementgemenge erfolgte in schräg aufgehängten, widerstandsbeheizten Rohrófen. Zur Temperaturmessung dienten Pt-Rh-10%-Pt -Thermoelemente, die Kontrolle der Öfen erfolgte mit PC-gesteuerten Reglern (FA. WEST, Steuerprogramm: A. Czybulka [22]). Die Aufheizgeschwindigkeit betrug in der Regel 120 °C/h, die Maximaltemperatur 1100 °C. Nach 12 Stunden wurden die Legierungen in Eiswasser abgeschreckt. Die auf diese Weise in Form von Reguli erhaltenen Legierungen sind heterogen.

1.3 Oxidation der heterogenen Legierungen

Die unkleinerten Reguli wurden in Korundschiffchen in einer Strömungsapparatur [7, 8, 15] im O₂-Strom langsam auf die gewünschte Endtemperatur aufgeheizt und bis zum Abschluss der Reaktion bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Umsetzungen konnten in sechs parallel geschalteten Reaktionsrohren (Quarzglas, Außendurchmesser 23 mm) durchgeführt werden, die jeweils durch einen waagrecht montierten Rohrófen geführt wurden und einseitig mit Blasen-zählern verschlossen waren (Abb. 1). Die Steuerung der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten, der Reaktionstemperatur sowie der Temperzeit erfolgte über Pt-Rh 10% -Pt-Thermoelemente durch zwei elektronische Programmregler (Eurotherm, Modell 818) und vier über PC steuerbare Regler (WEST).

Die genauen Reaktionsbedingungen zur Darstellung der heterogenen Legierungen und für die Oxidation im Sauerstoffstrom sind jeweils bei den einzelnen Umsetzungen angegeben.



Abb.1: Foto der Strömungsapparatur

1.4 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Zur röntgenographischen Phasenanalyse wurden von sämtlichen Präparaten Pulverdiffraktometer-aufnahmen angefertigt (Fa Stoe, Durchstrahltechnik, Germanium-Monochromator, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung). Die Identifizierung der Bestandteile erfolgte durch Vergleich mit den Daten der PCPDFWIN-Datei [23]. Die Qualität von Einkristallen wurde zunächst durch Laue-Aufnahmen überprüft. Danach erfolgten die Bestimmung von Kristallsystem und Gitterkonstanten und gegebenenfalls die Messung der Reflexintensitäten auf einem Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS) (Fa. STOE, MoK_{α} -Strahlung, Graphit-Monochromator) oder auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Fa. ENRAF-NONIUS, MoK_{α} -Strahlung, κ -Geometrie, Graphit-Monochromator), (Abb. 2).



Abb. 2: Foto eines Pulverdiffraktometers (oben links), IPDS (oben rechts), CAD4 (unten)

1.5 Rechenmethoden

1.5.1 Verwendete Programme und Geräte

Es wurden folgende Programme verwendet:

XCAD4PC	[24] Datenreduktion der CAD4-Daten
ABSREF	[25] Statistische Auswertung der CAD4-Daten
X-Red	[26] Untergrund- und Lorentz-Polarisationskorrektur
X-Step	[27] Benutzeroberfläche für SHELXS97/SHELXL97
X-Shape	[28] Kristallgestaltoptimierung für die Absorptionskorrektur
Shelxs-97	[29] Strukturlösung mittels Direkter Methoden oder durch Pattersonsynthese
Shelxl-97	[30] Strukturverfeinerung durch Full-Matrix-Least-Squares-Zyklen
Visual X-POW	[31] Auswertung der Diffraktogramme
Stoe Win X-POW	[32] Auswertung der Pulverdiffraktogramme
ICSD-Datenbank	[33] Kristallstruktur-Datenbank
PCPDFWIN	[34] Röntgenpulver-Datenbank
Origin 6	[35] Aufarbeitung von diversen Messdaten
PLATON-97	[36] Analyse der Resultate der Kristallstrukturbestimmung
DIAMOND 1.1	[37] Erstellung der Abbildungen
DIAMOND 2.1	[38] Erstellung der Abbildungen

Geräte:

Pulverdiffraktometer	Guinier, G 645	Huber, Rümisting
Pulverdiffraktometer	$\theta / 2\theta$, STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt
Imaging-Plate-Diffraction-System	IPDS I S/N 48029	Stoe & Cie, Darmstadt
Imaging-Plate-Diffraction-System	IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt
CAD4-Diffraktometer	$\omega / 2\theta$	Stoe & Cie, Darmstadt
Thermoanalyse (DTA/TG)	TA 1	Mettler-Instrumente-AG

1.5.2 Aufarbeitung der Einkristalldaten

Bei CAD4-Messwerten erfolgte die Berechnung der Nettointensitäten und deren Standardabweichung mit dem Programm XCAD4PC. Die ausgegebenen Daten entsprachen dem SHELX-Format. Es gelten folgende Zusammenhänge zwischen den Intensitäten und deren Standardabweichung:

$$I_{roh} = \frac{(C - R * B)}{N}$$

$$\sigma I_{roh} = \frac{\sqrt{(C + R^2 * B)}}{N}$$

I_{roh} : gemessene Rohintensität

σI_{roh} : Standardabweichung der gemessenen Rohintensität

R : Verhältnis der Messzeit (Reflex) zu Messzeit (Untergrund), R=2 bei CAD 4

N : Verhältnis der schnellsten Scan-Geschwindigkeit zur Scan-Geschwindigkeit während der Messung

B : Untergrundimpulszahl

C : Gesamtimpulszahl

Bei Datensätzen vom Imaging-Plate-Diffraction-System erfolgte die Untergrund- und Lorentz-Polarisationskorrektur mit dem Programm X-Area [39]. Zur Ermittlung der möglichen Raumgruppen auf Grund der systematischen Auslöschungen wurde das Programm X-RED [26] verwendet. In allen Fällen wurde eine numerische Absorptionskorrektur nach Optimierung der jeweiligen Kristallgestalt auf der Grundlage von ψ -scan Daten oder symmetrieäquivalenten Reflexen mit dem Programm X-Shape [28] durchgeführt. Im Programm SHELXS-97 [29] wurde zunächst ein Satz symmetrie-unabhängiger Strukturamplituden erstellt, wobei der bei den einzelnen Strukturen angegebene innere R-Wert R_i ein Maß für die mittlere Streuung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe ist:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_{\text{obs}_i}^2 - \overline{F_{\text{obs}}^2}|}{\sum_{i=1}^n |F_{\text{obs}_i}^2|}$$

n : Zahl der gemessenen Reflexe

$F_{\text{obs}_i}^2$: i -tes gemessenes Strahlungsamplituden-Quadrat

$\overline{F_{\text{obs}}^2}$: beobachtetes, über n Reflexe gemitteltes Strukturamplituden-Quadrat

Die Strukturbestimmung erfolgte durch Direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-97 [29]. Die Lokalisierung leichterer Atome mittels Differenzfouriersynthesen und die Verfeinerung der Parameter erfolgten mit dem Programm SHELXL-97 [30]. Im letzten Stadium der Verfeinerung wurde die Extinktion (nach A.C. Larson [40]) als freier Parameter mitverfeinert, wenn dies nicht zu physikalisch nicht sinnvollen Ergebnissen führte.

Die Temperaturfaktoren sind wie folgt definiert:

$$\text{TF} = \exp[-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2]$$

isotrop

$$\text{ATF} = \exp[-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} U_{11} + k^2 \cdot b^{*2} U_{22} + \dots + 2klb \cdot c^* U_{23})]$$

anisotrop

Als Gütekriterien der Strukturlösung werden bei den einzelnen Rechnungen die Übereinstimmungsfaktoren R_1 und wR_2 angegeben, die wie folgt definiert sind :

$$R_1 = \frac{\left| \sum |F_{\text{obs}}| - \sum |F_{\text{calc}}| \right|}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum W[(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2]}{\sum [W(F_{obs}^2)^2]}}$$

mit dem Wichtungsfaktor W

$$W = \frac{1}{\sigma^2(F_{obs}^2) + (AB)^2 + BP} \quad \text{mit} \quad P = \frac{(F_{obs}^2)_{\max} + 2F_{calc}^2}{3}$$

A, B : zusätzliche empirische Faktoren zur Verfeinerung

$\sigma(F_{obs}^2)$: Standardabweichung von F_{obs}^2

Der Gütefaktor S (Goodness of fit) ist ein weiteres Qualitätsmerkmal für die Strukturlösung. Mit $n-p$ wird der Grad der Überbestimmung der freien Parameter eingesetzt :

$$GooF = \frac{\sum W[(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2]}{n - p}$$

n : Zahl der Reflexe

p : Zahl der freien Parameter

Bei den jeweils mit angegebenen Werten R_{obs} , wR_{2obs} und $GooF_{obs}$ wurden nur beobachtete Reflexe mit $F_{obs} > 2\sigma(F_{obs}^2)$ berücksichtigt.

Die Fehler der verfeinerten Parameter werden als Standardabweichung der letzten Dezimalstelle in den entsprechenden Tabellen zu den einzelnen Verbindungen angegeben. Die Erstellung der Strukturzeichnungen erfolgte mit Hilfe der Programme DIAMOND 1.1 [37] und DIAMOND 2.1 [38].

1.6 Röntgenfluoreszenzmessungen

Das EDAX-Verfahren (Energy Dispersive Analysis with X-rays) ermöglicht eine zerstörungsfreie Elementanalyse mit sehr kleinen Probenmengen wie z.B. für Röntgenuntersuchungen geeignete Einkristalle. Solche Kristalle werden auf einen elektrisch leitenden Probenträger in eine klebende Graphitschicht aufgebracht. Mit dem Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskopes kann die Oberfläche der Probe zur Röntgenfluoreszenz angeregt werden, indem kernnahe Elektronen entfernt werden und bei der Relaxation die für die Elemente der Probe charakteristische Röntgenstrahlung ermittelt wird. Die qualitative Zusammensetzung der Probe kann aus den Wellenlängen der Röntgenstrahlung entnommen werden, eine ungefähre quantitative Analyse kann durch den Vergleich der Intensitäten mit einem geräteinternen Standard erfolgen. Als Fehlerquellen treten bei diesem Verfahren die unterschiedliche Schichtdicke sowie mögliche Fehler und Verunreinigungen der Probenoberflächen auf. Absorptionseffekte können durch die Wahl einer möglichst glatten Stelle der Kristalloberfläche minimiert werden. Zur Messung wurde das Rasterelektronenmikroskop XL 40 von Philips in Verbindung mit der EDAX-Anlage PV9800 benutzt.

1.7 Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Die thermische Analyse umfasst einige Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches sowie auch von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur und/oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Zwischen folgenden thermoanalytischen Untersuchungsmethoden [41, 42] wird hierbei unterschieden:

- Differenzthermoanalyse (DTA)
- Thermogravimetrie (TG) und derivate Thermogravimetrie (DTG)
- Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) ist es möglich, bei physikalischen Umwandlungen mehrere Parameter wie Umwandlungstemperatur, Umwandlungsenthalpie und die Molwärme gleichzeitig zu ermitteln. Bei der DTA werden in einem Ofen die zu untersuchende und eine Referenzsubstanz (z.B. Korund) mit konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz wird als Funktion der Temperatur der Vergleichssubstanz oder der Zeit aufgetragen. Verändert sich die Probe, so weicht ihre Temperatur von jener der Referenzsubstanz ab. Im Falle einer höheren Temperatur findet ein exothermer Vorgang statt, während bei einem endothermen Vorgang ein Sinken der Temperatur der Probe im Gegensatz zur Referenzsubstanz zu verzeichnen ist. Der Umwandlungspunkt wird anschließend graphisch aus der Kurve ermittelt. Bei der Thermogravimetrie (TG) registriert man mit Hilfe einer „Thermowaage“ die Gewichtsänderung der Probe während eines kontinuierlichen Temperaturprogrammes. Abb. 3 zeigt schematisch den Aufbau einer DTA/TG-Anlage.

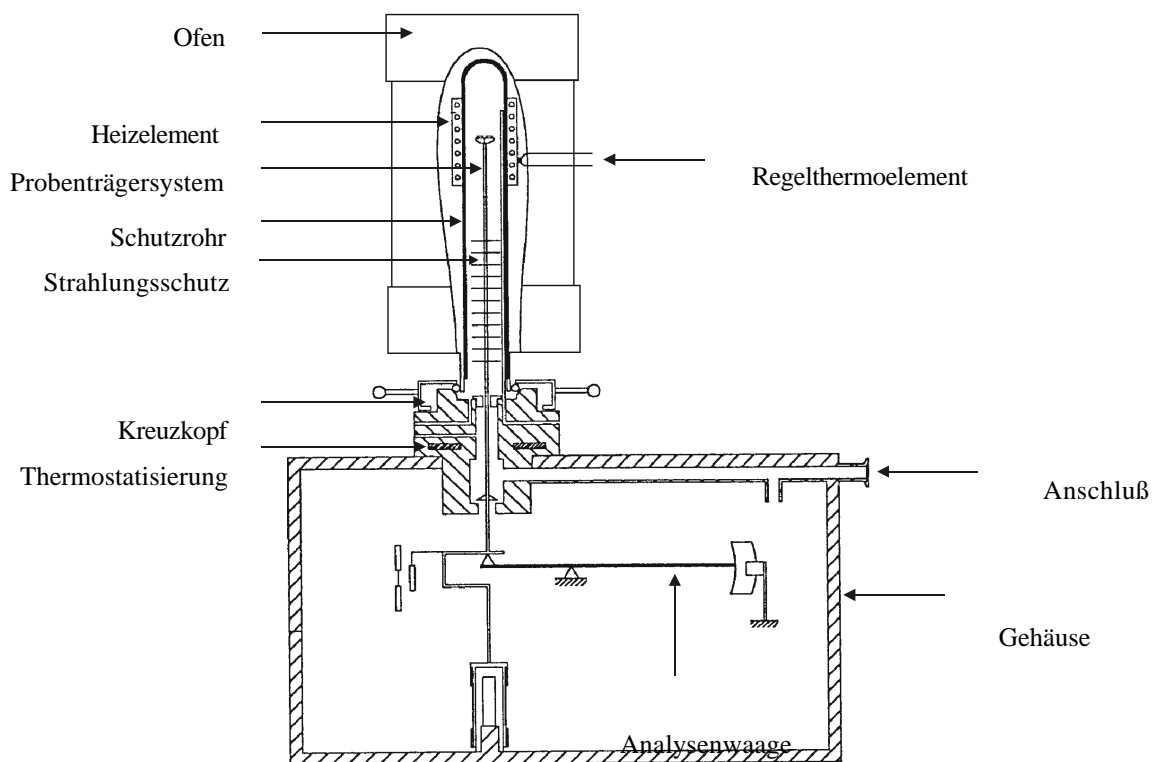


Abb.3: Schematische Darstellung einer DTA/TG-Apparatur

III Spezieller Teil

2 Blei-Cobalt-Phosphat, -Arsenat und -Vanadat

2.1 Synthese und Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

2.1.1 Vorbemerkung

Über Phosphate, Arsenate und Vanadate des Bleis mit Cobalt ist bisher nicht berichtet worden. Die hier beschriebenen, neuen Verbindungen sind isotyp oder nahezu isotyp zu entsprechenden Erdalkaliverbindungen. Dies ist nicht verwunderlich, da ionische Verbindungen des zweiwertigen Bleis häufig eine enge strukturelle Verwandtschaft zu Strontium- und Bariumverbindungen des gleichen Formeltyps aufweisen.

2.1.2 Der Verlauf der Oxidation von Pb/Co/P Legierungen

Zur Vorbereitung der präparativen Arbeiten wurde der Verlauf der Reaktion einer Pb/Co/P-Legierung in einem trockenen Sauerstoffstrom mit DTA/TG-Messungen sowie röntgenographisch untersucht. Abb.2.1.2.1 zeigt die DTA/TG-Kurven für die Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung Pb_2CoP_2 (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ/\text{min}$). Die Reaktion beginnt bei ca. 600°C und wird oberhalb von 700°C schnell.

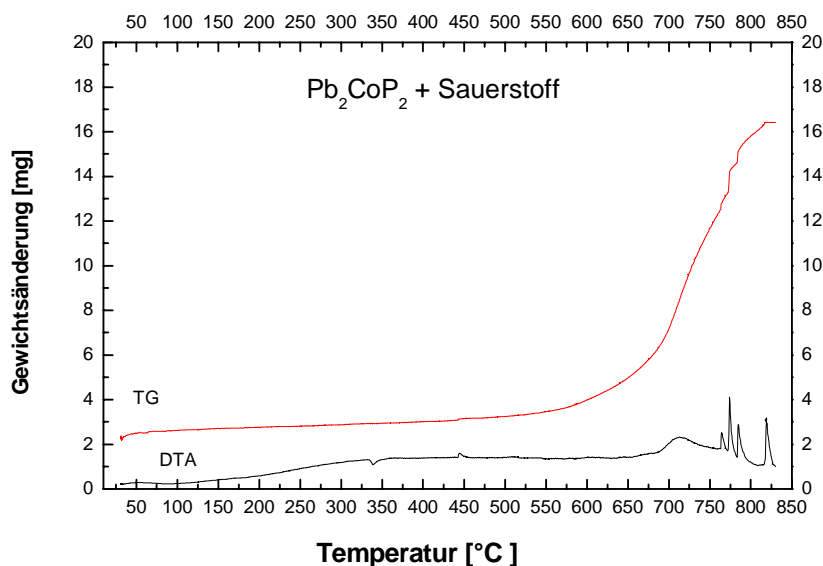


Abb.2.1.2.1 : DTA/TG-Kurven für den Verlauf der Oxidation von 55.67 mg einer heterogenen Pb_2CoP_2 - Legierung im Sauerstoffstrom (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ/\text{min}$)

2.1.3 Darstellung von Einkristallen

Zur Darstellung von Einkristallen der Verbindung $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurde zunächst eine Legierung aus den Elementen Blei, Cobalt und Phosphor hergestellt. Die Herstellung der Legierung erfolgte durch Aufschmelzen des Elementgemenges im Verhältnis von $\text{Pb}:\text{Co}:\text{P} = 2:2:1$ in einer Quarzglasampulle unter Argon bei 1000°C und Abschrecken in Eiswasser.

Abbildung 2.1.3.1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen einer PbCo_2P -Legierung. In der Aufnahme erkennt man Bereiche mit fein strukturierter und solche mit glatterer Oberfläche. EDX-Analysen verschiedener Bereiche unterscheiden sich kaum voneinander und ergaben im Mittel ein Verhältnis von $\text{Pb}:\text{Co}:\text{P}$ von $1:1:1$.

Die grob zerkleinerte Legierung wurde in Korundschißchen in einer Strömungsapparatur im O_2 -Strom im Verlaufe von 10 Stunden auf 750°C aufgeheizt und für 72 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde langsam mit $10^\circ/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem Präparat konnten blaue Einkristalle isoliert werden. Einer dieser Kristalle wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Dabei ergab sich ein Molverhältnis von $\text{Pb}:\text{Co}:\text{P}$ von $1.81:1:1.23$.

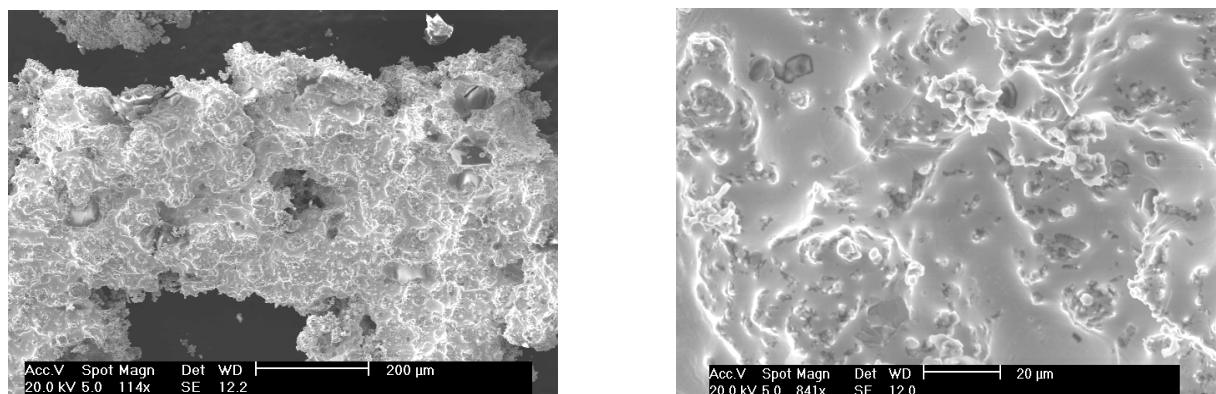


Abb. 2.1.3.1: REM-Aufnahmen einer heterogenen PbCo_2P -Legierung

2.1.4 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten eines Einkristalls der Verbindung $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurden mit einem Imaging - Plate-Diffraction-System (Fa.Stoe, $\text{Mo}_{K\alpha}$ - Strahlung, Graphit-Monochromator) gemessen. Die Zellbestimmung ergab ein monoklines Kristallsystem. Anhand des Datensatzes konnte die Laue-Klasse $2/m$ mit den Auslöschungsbedingungen $0k0$ nur mit $k=2n$, und $h0l$ nur mit $l=2n$ ermittelt werden. Das daraus resultierende Beugungssymbol ist $2/m\text{P}12_1/c1$, dem die Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ (Nr. 14) zugeordnet ist.

Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden in Programm SHELXS [29]. Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL [30]. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2.1.4.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 2.1.4.2 und 2.1.4.3 zusammengefasst. In der Tabelle 2.1.4.4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

Tabelle 2.1.4.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten a [pm]	529.9(3)
b [pm]	1551.5(3)
c [pm]	847.97(6)
β [°]	90.25(2)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	697.1(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	$Z = 4$
Molmasse [g/mol]	663.25
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	6.319
Kristallfarbe	blau
Kristallabmessungen [mm^3]	0.06 x 0.1 x 0.15
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich [°]	$3.56 \leq 2\Theta \leq 57.98$
μ (MoK_α) [mm^{-1}]	49.12
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-8 \leq h \leq 8$
k_{\min}, k_{\max}	$-25 \leq k \leq 22$
l_{\min}, l_{\max}	$-13 \leq l \leq 13$
F(000)	1140
Anzahl der gemessenen Reflexe	5947
unabhängige Reflexe	1853
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	1416
R_{int}	0.0840
Absorptionskorrektur	ψ -scan, Kristallgestaltoptimierung
Daten / Restraints / Parameter	1853 / 0 / 119
Goodness-of-fit	0.906
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0262$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0425$; $wR_2 = 0.0512$
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	1.99/-2.46

Tabelle 2.1.4.2: Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} [pm^2] für $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Pb1	4e	0.23448(5)	0.26523(2)	0.81426(4)	132(9)
Pb2	4e	0.25255(5)	0.49309(2)	0.17784(4)	130(9)
Co	4e	0.7190(2)	0.36333(1)	0.4748(2)	101(2)
P1	4e	0.7573(3)	0.1644(1)	0.5894(2)	99(4)
P2	4e	0.2543(3)	0.4268(1)	0.5798(2)	91(4)
O1	4e	0.8252(10)	0.4825(4)	0.3909(7)	152(12)
O2	4e	0.0376(9)	0.3630(4)	0.6175(7)	125(11)
O3	4e	0.6029(10)	0.0813(5)	0.5728(7)	160(12)
O4	4e	0.4804(9)	0.4020(5)	0.6881(7)	152(12)
O5	4e	0.3513(10)	0.0930(4)	0.9102(7)	146(12)
O6	4e	0.8321(11)	0.1830(5)	0.7599(5)	212(14)
O7	4e	0.5983(10)	0.2593(5)	1.0292(5)	161(13)
O8	4e	0.9961(11)	0.6519(5)	0.0060(8)	220(14)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2 \beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13} \cos \beta)]$$

Tabelle 2.1.4.3 : Anisotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	148(1)	116(2)	134(1)	19(1)	23(1)	20(1)
Pb2	121(1)	133(2)	134(1)	3(1)	5(1)	11(1)
Co	90(4)	90(5)	124(5)	-1(4)	1(3)	1(4)
P1	89(7)	93(9)	114(8)	14(8)	15(7)	-13(7)
P2	64(7)	99(9)	109(9)	11(8)	15(6)	-7(7)
O1	160(2)	100(3)	190(3)	10(3)	-20(2)	20(2)
O2	130(2)	90(3)	150(3)	60(3)	20(2)	20(2)
O3	160(2)	120(3)	200(3)	0(3)	30(2)	-50(2)
O4	130(2)	130(3)	190(3)	40(2)	-20(2)	-30(2)
O5	180(2)	100(3)	160(3)	-10(2)	20(2)	0(2)
O6	230(3)	250(4)	160(4)	70(3)	-20(2)	-100(3)
O7	140(2)	160(4)	190(3)	-70(3)	-50(3)	10(2)
O8	210(3)	190(4)	260(3)	-40(2)	-110(2)	-30(2)

Tabelle 2.1.4.4: Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

Pb1-O8	234.2(6)	Pb2-O3	236.4(5)	Co-O6	205.1(6)
-O2	248.2(6)	-O4	243.5(6)	-O7	205.8(7)
-O6	252.6(6)	-O5	243.5(6)	-O1	206.2(6)
-O7	264.9(6)	-O3	264.4(6)	-O2	207.2(5)
-O4	271.3(6)	-O1	290.8(5)	-O5	213.2(6)
-O5	286.1(7)	-O8	303.5(7)	-O4	229.1(6)
-O7	312.1(6)	-O8	316.6(8)		
O2-Pb1-O8	83.3(2)	O3-Pb2-O4	92.7(2)	O7-Co-O6	88.2(3)
O6-Pb1-O8	87.3(2)	O5-Pb2-O4	82.3(2)	O2-Co-O6	106.1(2)
O2-Pb1-O6	80.5(2)	O3-Pb2-O3	73.7(2)	O1-Co-O6	85.8(3)
O8-Pb1-O7	87.2(2)	O1-Pb2-O3	145.2(2)	O5-Co-O6	98.8(2)
O5-Pb1-O8	116.1(2)	O3-Pb2-O8	77.5(2)	O4-Co-O6	163.2(2)
O8-Pb1-O7	153.7(2)	O5-Pb2-O3	82.6(2)	O7-Co-O2	96.9(2)
O6-Pb1-O2	80.5(2)	O1-Pb2-O4	101.5(2)	O1-Co-O7	172.1(3)
O2-Pb1-O7	141.9(2)	O7-Pb2-O2	170.2(2)	O5-Co-O7	93.9(2)
O2-Pb1-O4	57.2(2)	O3-Pb2-O5	150.7(2)	O7-Co-O4	83.8(2)
O5-Pb1-O2	148.4(2)	O1-Pb2-O5	68.4(2)	O2-Co-O4	89.5(2)
O2-Pb1-O7	79.2(2)	O8-Pb2-O5	95.8(2)	O5-Co-O2	153.1(2)
O7-Pb1-O6	136.0(2)	O1-Pb2-O5	138.4(2)	O2-Co-O4	89.5(2)
O4-Pb1-O6	136.9(2)	O7-Pb2-O1	86.7(2)	O5-Co-O1	82.9(2)
O5-Pb1-O6	76.2(2)	O3-Pb2-O8	95.6(2)	O4-Co-O1	101.0(2)
O7-Pb1-O6	108.7(2)	O2-Pb2-O8	152.8(2)	O4-Co-O5	67.2(2)
O8-Pb1-O7	87.2(2)				
O5-Pb1-O7	88.4(2)				
O7-Pb1-O7	94.5(2)				
O5-Pb1-O2	137.68(16)				
O4-Pb1-O7	59.36(19)				
O7-Pb1-O5	88.45(16)				
P1-O6	152.5(6)	P2-O1	149.1(7)		
-O3	153.3(7)	-O2	155.3(6)		
-O7	153.8(6)	-O4	155.4(6)		
-O8	155.2(6)	-O5	155.9(6)		
O3-P1-O6	112.4(4)	O2-P2-O1	111.6(3)		
O7-P1-O6	108.0(4)	O4-P2-O1	110.7(4)		
O8-P1-O6	107.6(4)	O2-P2-O4	106.9(3)		
O7-P1-O3	109.0(3)	O1-P2-O5	115.7(4)		
O8-P1-O3	107.3(3)	O2-P2-O5	108.2(3)		
O8-P1-O7	112.6(4)	O2-P2-O5	103.8(3)		

2.1.5 Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14) mit den Gitterkonstanten (pm) $a=529.9(3)$, $b=1551.5(3)$, $c=847.97(6)$, $\beta=90.25(2)$. Die Struktur ist eine nur leicht verzerrte Variante der $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ -Struktur [43]. Die Bariumverbindung $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ bildet ebenso wie $\text{Ba}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$ [43] den $\text{Ba}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$ -Typ [43] aus. Sie besitzt ähnliche Gitterkonstanten ($a=529.8(1)$, $b=884.4(1)$, $c=1614.4(3)$, $\beta=90.68(2)$) wie die Bleiverbindung, ist aber in der Raumgruppe $P2_1/n$ zu beschreiben. Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den beiden Strukturen werden im folgenden beschrieben.

Abb.2.1.5.1 zeigt Projektionen der Pb- und der Ba-Verbindung längs [100]. Man erkennt, dass die b- und c-Achsen vertauscht sind, die Unterschiede zwischen den Strukturen in dieser Perspektive sehr klein sind und nur in der Verkipfung der Tetraeder und eines Teils der Oktaeder bestehen. Voneinander isolierte, verzerrte CoO_6 -Oktaeder werden über PO_4 -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Dieses enthält große, entlang [100] verlaufende Kanäle mit langgestrecktem Quer-

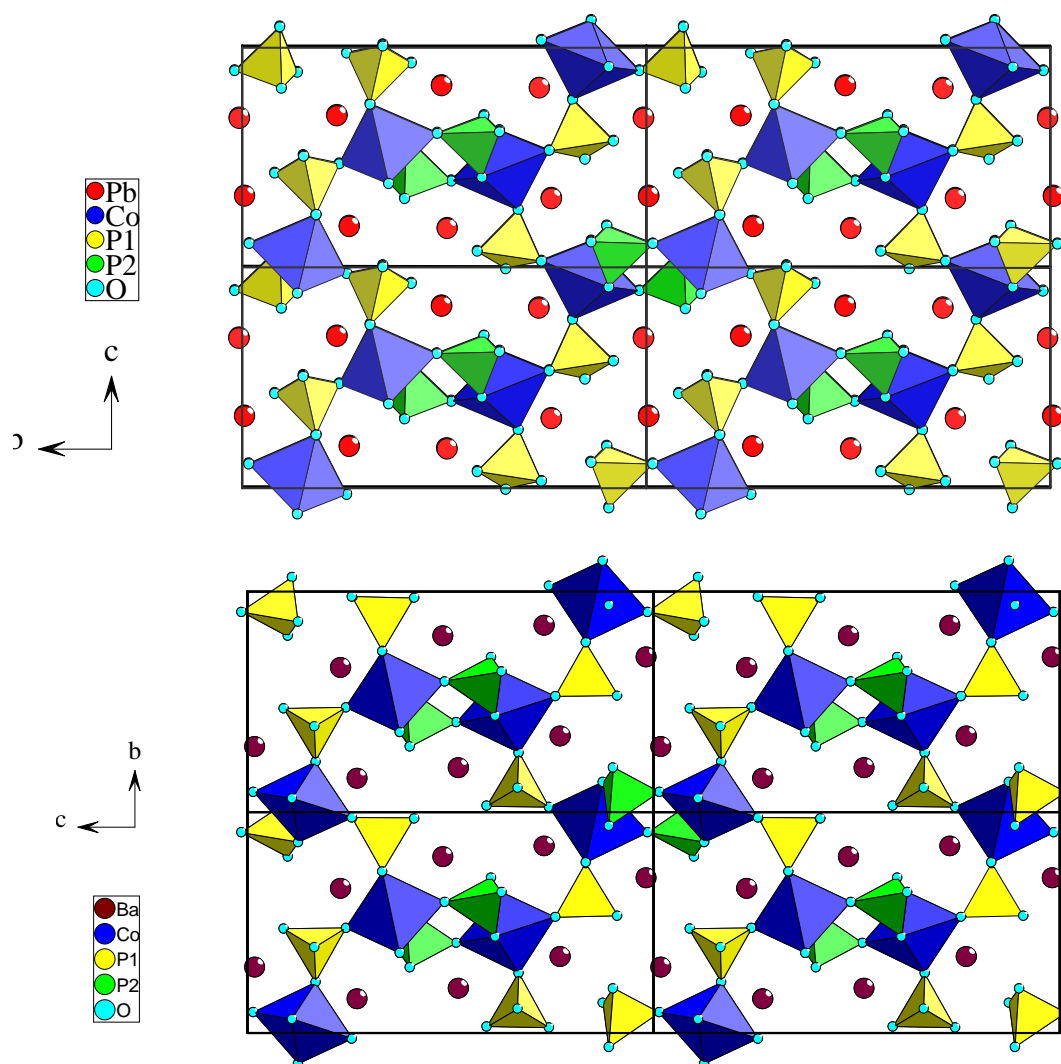


Abb.2.1.5.1 : Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ (oben) und von $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ (unten) in Richtung [100]

Wie in Abb.2.1.5.1 gezeigt wurde, sind die b- und c-Achsen vertauscht, so dass die Ansicht der Bleiverbindung in Richtung [001] der Ansicht der Bariumverbindung in Richtung [010] entspricht (Abb.2.1.5.2). Damit verändert sich auch die ausgezeichnete Achse des moniklinen Systems.

Die Unterschiede zwischen den Strukturen werden in den beiden Projektionen der Abb. 2.1.5.2 deutlich. Auch hier verlaufen in Projektionsrichtung Kanäle, in denen sich die Pb- bzw. Ba - Atome befinden. Sie haben in den beiden Strukturen deutlich unterschiedliche Querschnitte. Dies ist auch auf eine Verdrehung der PO_4 -Tetraeder zurückzuführen, die, wie weiter unten gezeigt wird, zu unterschiedlichen Koordinationen für die Pb- und Ba-Atome führen.

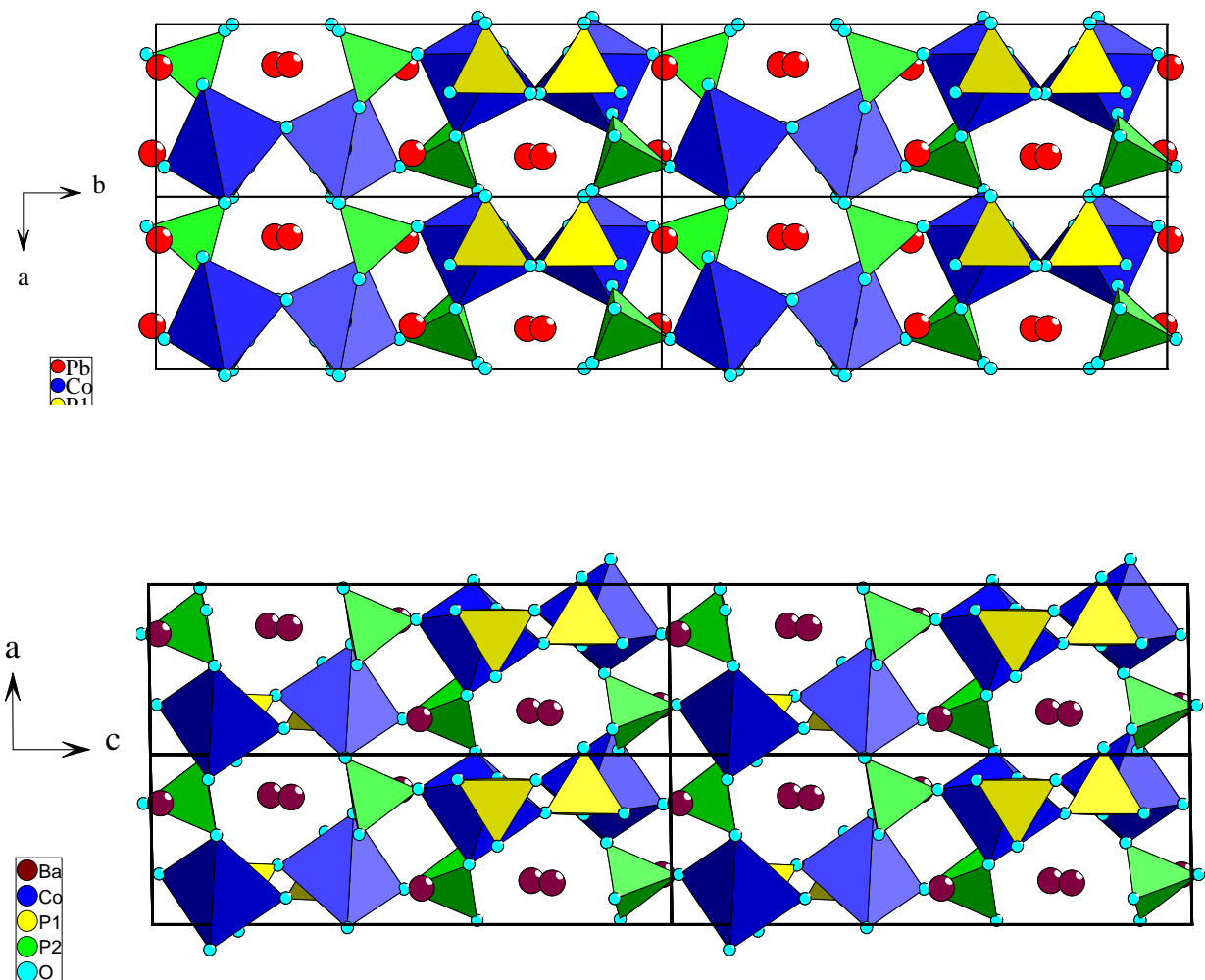


Abb.2.1.5.2 : Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ in Richtung [001] (oben) und von $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ (unten) in Richtung [010]

Wie Abb. 2.1.5.3 zeigt, verlaufen in Richtung [100] der $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ -Struktur Doppelstränge, bestehend aus stark verzerrten CoO_6 -Oktaedern die von $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraedern verknüpft werden. Dabei verbindet ein $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder (grün) zwei CoO_6 -Oktaeder eines Teilstranges über eine gemeinsame Ecke mit dem einen und über eine gemeinsame Kante mit dem anderen Oktaeder. Die vierte Ecke des $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraeders stellt die Verbindung zu einem CoO_6 -Oktaeder des zweiten Strangteils her. Diese Doppelstränge werden in Richtung [0-11] und [011] über $\text{P}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder (gelb) eckenverknüpft, so dass ein dreidimensionales Netzwerk mit kanalartigen, entlang [100] verlaufenden Hohlräumen entsteht, in deren Lücken die Blei-Atome liegen.

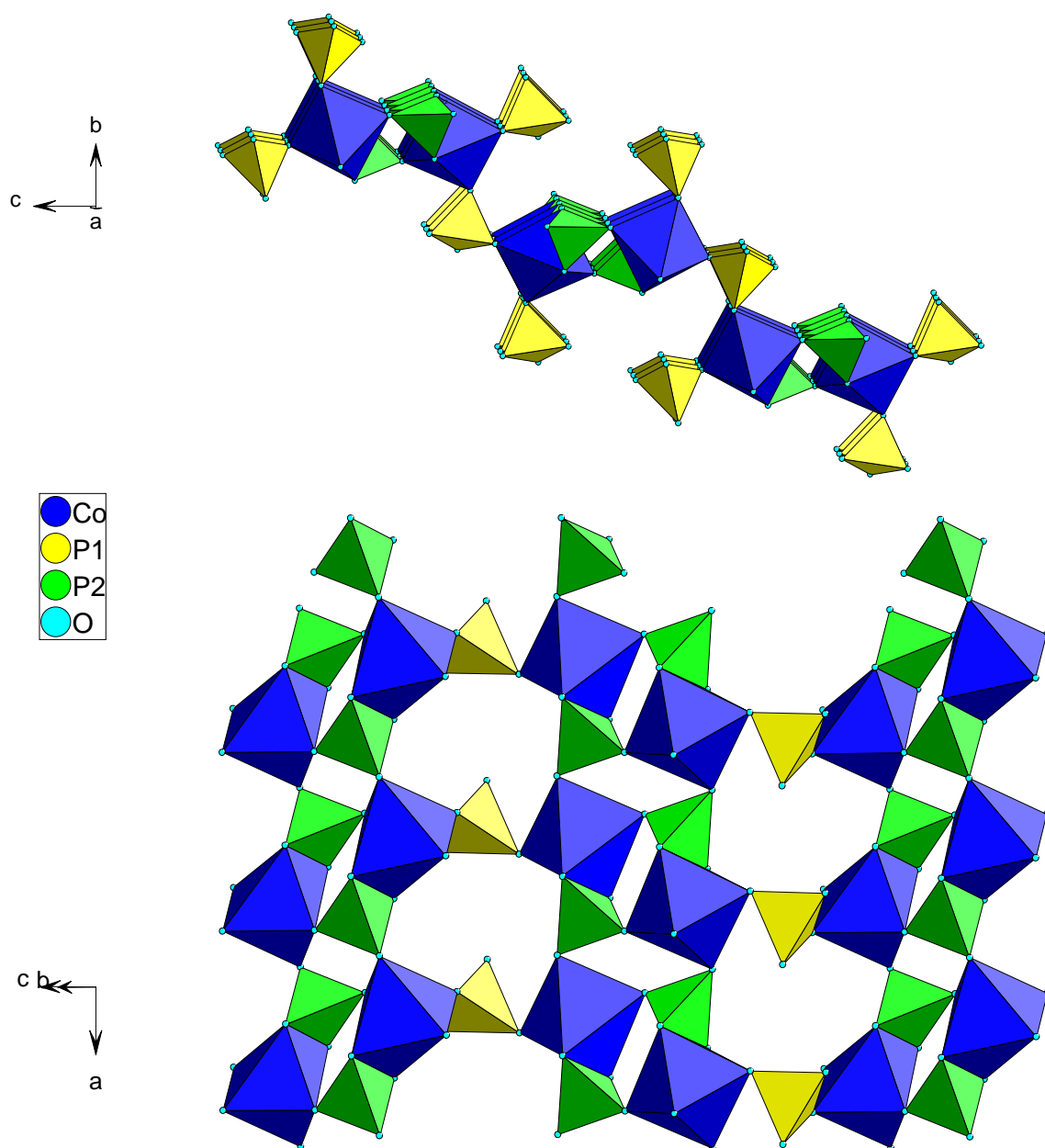


Abb. 2.1.5.3 : $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ Struktur: Doppelstränge aus CoO_6 -Oktaedern (blau) und $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraedern (grün), die über $\text{P}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder (gelb) zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden sind

In Abbildung 2.1.5.4 ist die Umgebung des Cobaltatoms dargestellt. Die Koordinationssphäre von Cobalt ist stark verzerrt oktaedrisch. Die Cobalt-Sauerstoff-Abstände liegen in einem Bereich von 205.1 bis 229.1 pm.

Abb.2.1.5.4 zeigt außerdem für beide Strukturen die Verknüpfung der verzerrten CoO_6 -Oktaeder mit PO_4 -Tetraedern. In beiden Fällen liegt Kantenverknüpfung mit einem $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder und Eckenverknüpfung mit zwei $\text{P}(1)\text{O}_4$ - und zwei $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder vor. Die Kantenverknüpfung wirkt sich auf die Geometrie des Tetraeders nur unwesentlich aus, während das Oktaeder eine starke Deformation erleidet. Die Abstände des Co-Atoms zu O(4) und O(5) sind mit 213.2 pm (O(5)) und 229.1 pm (O(4)) wesentlich größer als zu den anderen Sauerstoffatomen (im Mittel 206.1 pm). Auch der Oktaederwinkel (O4-Co-O5) wird stark deformiert, er beträgt nur 67.2° .

Die Sauerstoffatome O(3) und O(8) sind nicht am Aufbau der Co-Koordinationssphäre beteiligt. Sie sind nur an die Pb(1)- und Pb(2)-Atome koordiniert.

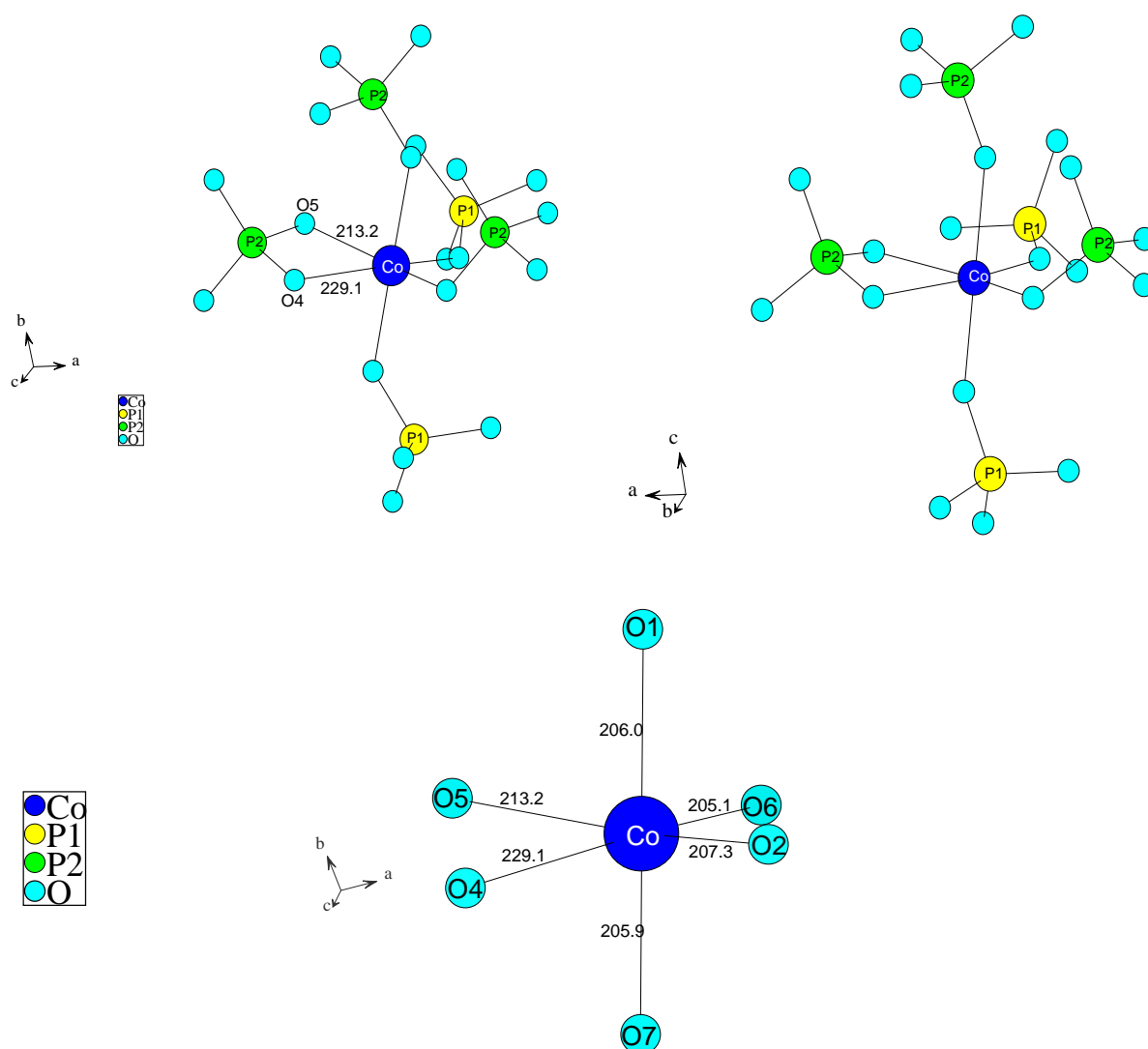


Abb. 2.1.5.4: Umgebung (unten) und Verknüpfung der CoO_6 -Oktaeder mit PO_4 -Tetraedern (links) in $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ (rechts) $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

In Abbildung 2.1.5.5 sind die Koordinationssphären der Bleiatome in $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ und der Bariumatome in $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ miteinander verglichen. Pb(1) ist von 3 Sauerstoffatomen (O(4), O(6), O(7)) mit Abständen zwischen 233.3 und 253.1 pm und drei weiter entfernten (O(2), O(3), O(5)) mit Abständen zwischen 265.9 und 286.4 pm umgeben. Pb(2) ist von 3 Sauerstoffatomen (O(2), O(5), O(8)) mit Abständen zwischen 235.9 und 244.3 pm und zwei weiter entfernten (O(1), O(8)) mit Abständen zwischen 263.9 und 289.4 pm umgeben. Die Umgebung der Bariumatome in $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ ist ähnlich - 4 Sauerstoffatome im Bereich 269.6 bis 271.5 pm (für Ba(1)) und 264.6 bis 271.5 pm (für Ba(2)) und zwei weitere mit einem Abstand von 277.7 und 279.3 pm (für Ba(1)) und 280.9 und 285.7 pm (für Ba(2)).

In beiden Fällen ist die Umgebung, bedingt durch die Lage der Atome in den Kanälen, sehr unsymmetrisch und von einer Kugelsymmetrie weit entfernt. Bei den Bleiatomen ist, bedingt durch das freie $6s^2$ -Elektronenpaar, nur eine Hemisphäre durch Atome besetzt. Die Bariumatome besitzen kein freies Elektronenpaar, sie sind deshalb weniger einseitig von Sauerstoffatomen umgeben.

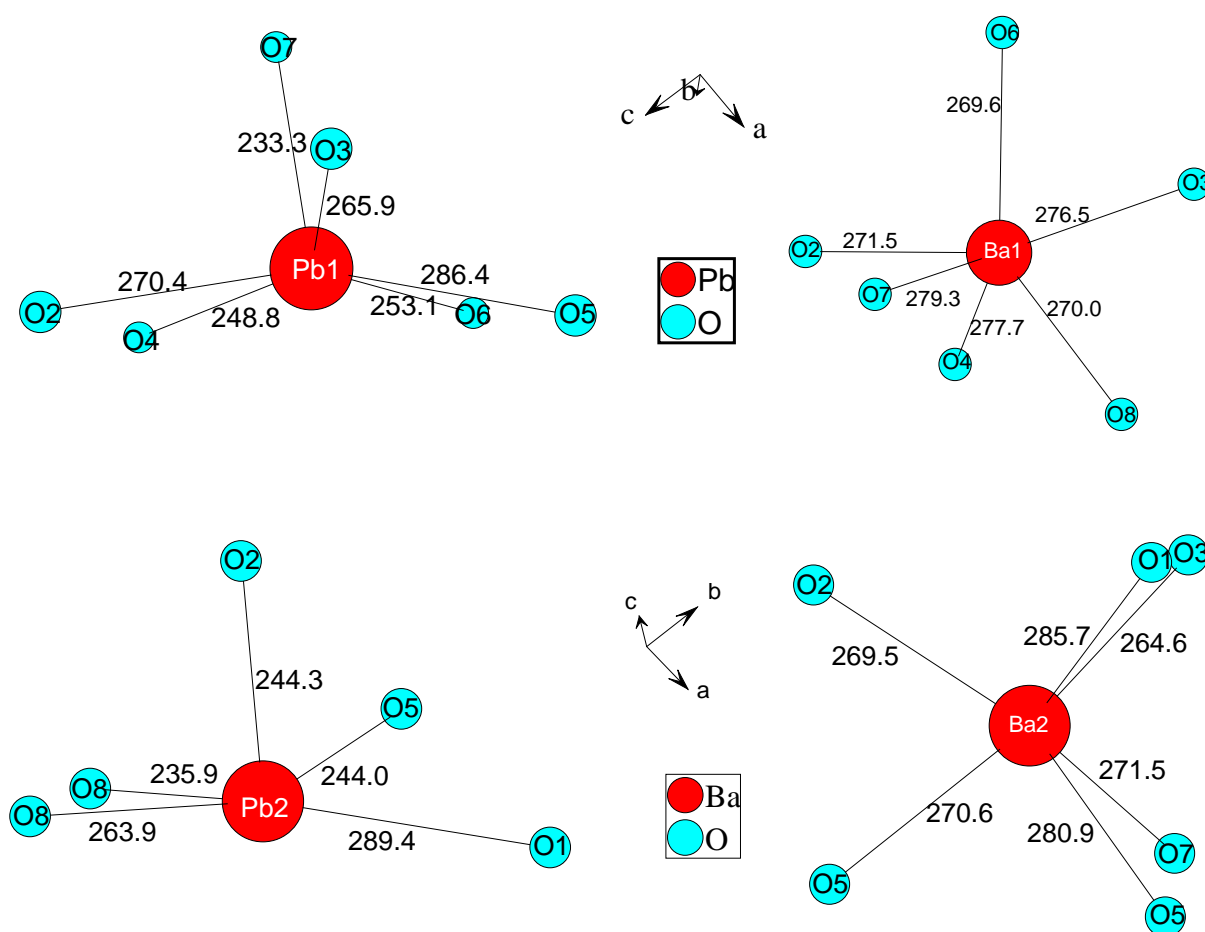


Abb. 2.1.5.5 : Koordinationssphären von Pb(1) und Pb(2) in $\text{Pb}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ sowie von Ba(1) und Ba(2) in $\text{Ba}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

Die Phosphoratome sind leicht verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert (Abb. 2.1.5.6). Die Abstände liegen für P(1) im Bereich von 153.0 bis 154.4 pm, die Abstände für P(2) im Bereich von 148.8 bis 156.3 pm. Das P(2)O₄-Tetraeder ist somit stärker verzerrt als das P(1)O₄-Tetraeder. Das dürfte daran liegen, dass es eine Kantenverknüpfung zum CoO₆-Oktaeder bildet, während das P(1)O₄-Tetraeder nur Eckenverknüpfungen aufweist.

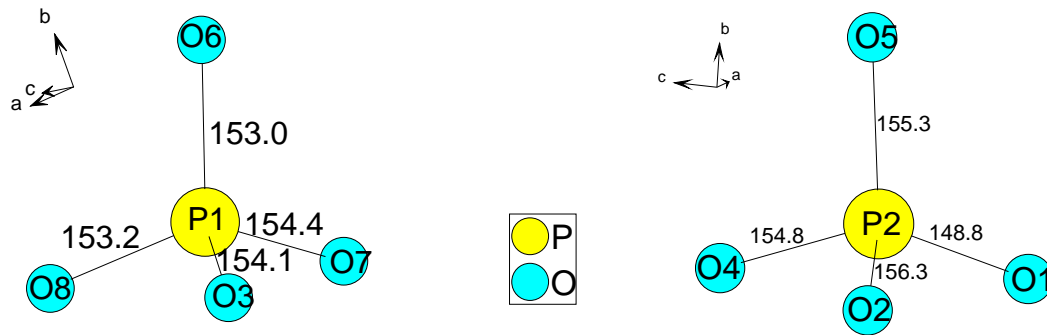


Abb. 2.1.5.6: Koordinationssphären von Phosphor

2.2 Synthese und Kristallstruktur von $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$

2.2.1 Der Verlauf der Oxidation einer Pb/Co/As-Legierung

Zur Vorbereitung der präparativen Arbeiten wurde der Verlauf der Reaktion einer Pb/Co/As-Legierung in einem trockenen Sauerstoffstrom mit DTA/TG-Messungen sowie röntgenographisch untersucht. Abb. 2.2.1.1 zeigt die DTA/TG-Kurven für die Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung PbCo_2As_2 (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ/\text{min}$). Wie man sieht, beginnt die Hauptreaktion bei ca. 680°C .

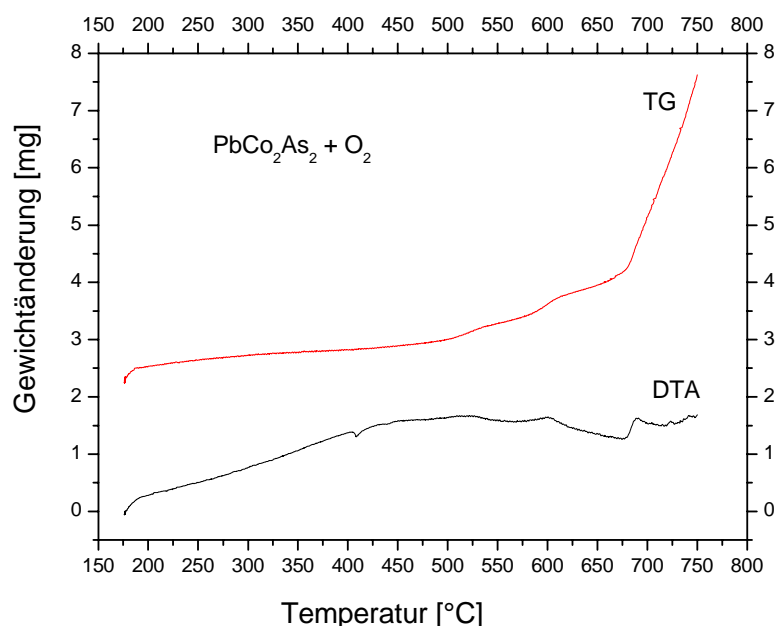


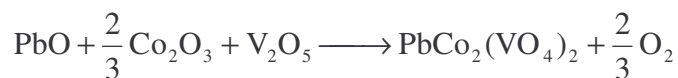
Abb.2.2.1.1 : DTA/TG-Kurven für den Verlauf der Oxidation von 64.67 mg einer heterogenen PbCo_2As_2 -Legierung im Sauerstoffstrom. (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ/\text{min}$)

2.2.2 Darstellung von Einkristallen

Legierungen aus den Elementen Blei, Cobalt und Arsen bzw. Vanadium im Verhältnis von $\text{Pb}:\text{Co}:\text{As} = 1:2:2$ und $\text{Pb}:\text{Co}:\text{V} = 1:1:1$ (Quarzglasampullen unter Argon, 1000°C , Abschrecken in Eiswasser) wurden in Korundschiffchen in einer Strömungsapparatur im O_2 -Strom in Verläufe von 12 Stunden auf 750°C aufgeheizt und bis zum Abschluss der Reaktion für 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde mit $60^\circ/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Aus der oxidierten As-Legierung konnten Einkristalle isoliert werden. Sie wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Dabei ergab sich ein Molverhältnis der Elemente $\text{Pb}:\text{Co}:\text{As}$ von $1:2.10:1.73$. Wie die unten beschriebene Strukturanalyse zeigte, haben die Kristalle die Zusammensetzung $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$.

Das Oxidationsprodukt der Vanadiumlegierung enthielt keine für röntgenographische Untersuchungen geeigneten Kristalle. Es gelang aber, blauschwarze, halbkugelförmige Einkristalle der neuen Verbindung $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ durch Umsetzung der Oxide gemäß



zu erhalten (Goldschiffchen, Sauerstoffstrom, mit 200 °/h auf 550°C, mit 35°/h weiter auf 650°C, 2 Tage).

Für die $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ -Kristalle ergab die EDX- Analyse ein Molverhältnis der Elemente von Pb:Co:V von 1 : 1.06 : 1.27.

Abb.2.2.2.1 zeigt das Röntgen-Pulverdiagramm des Oxidationsproduktes einer $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Legierung. Die roten Linien sind das Strichdiagramm der Verbindung $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$, berechnet mit den Kristallstruktur-Daten (Kap.2.2.3). Bis auf wenige Fremdreflexe ist die Übereinstimmung gut. Die aus dem Pulverdiagramm berechneten Gitterkonstanten sind $a=1230.37(14)$ pm, $c=839.74(12)$ pm, $V=1271.21(18) \cdot 10^6$ pm³.

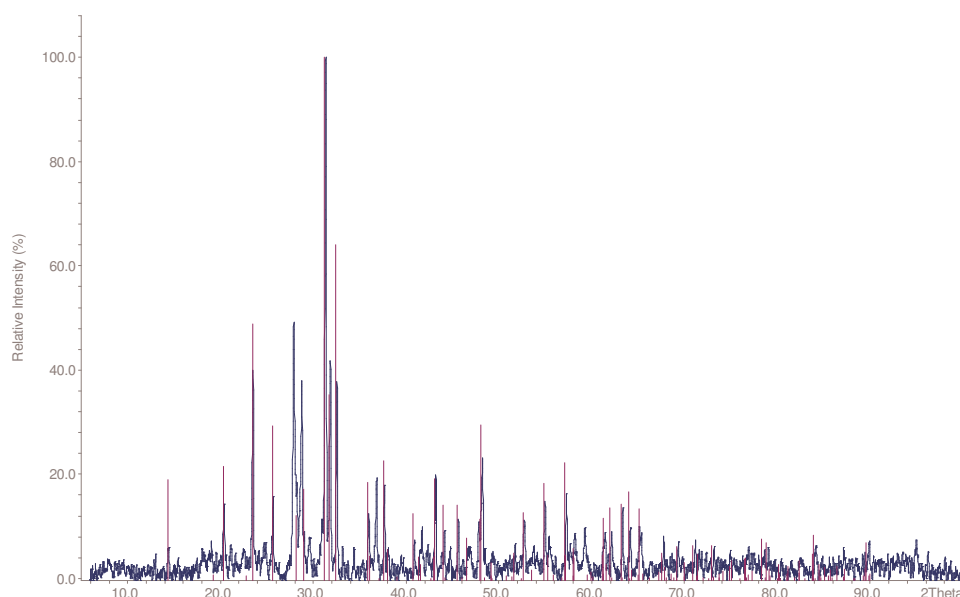


Abb. 2.2.2.1 : Röntgen-Pulverdiagramm des Oxidationsprodukts einer $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ Legierung (Cu-K_α , $\lambda=154.05$ pm), rote Linien = Strichdiagramm der Verbindung $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ berechnet aus der Kristallstruktur

Das Röntgen-Pulverdiagramm der isotypen durch Umsetzung der Oxide dargestellten Verbindung $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ ist in Abb. 2.2.2.2 wiedergegeben (blau). In rot ist das aus der Kristallstruktur berechnete, theoretische Diagramm darüber gelegt. Auch hier zeigt sich bis auf wenige schwache Fremddlinien eine gute Übereinstimmung, und man erhält für die tetragonale Verbindung die Gitterkonstanten $a=1238.80(10)$ pm, $c=845.83(13)$ pm, $V=1300.14(18) \cdot 10^6$ pm³.

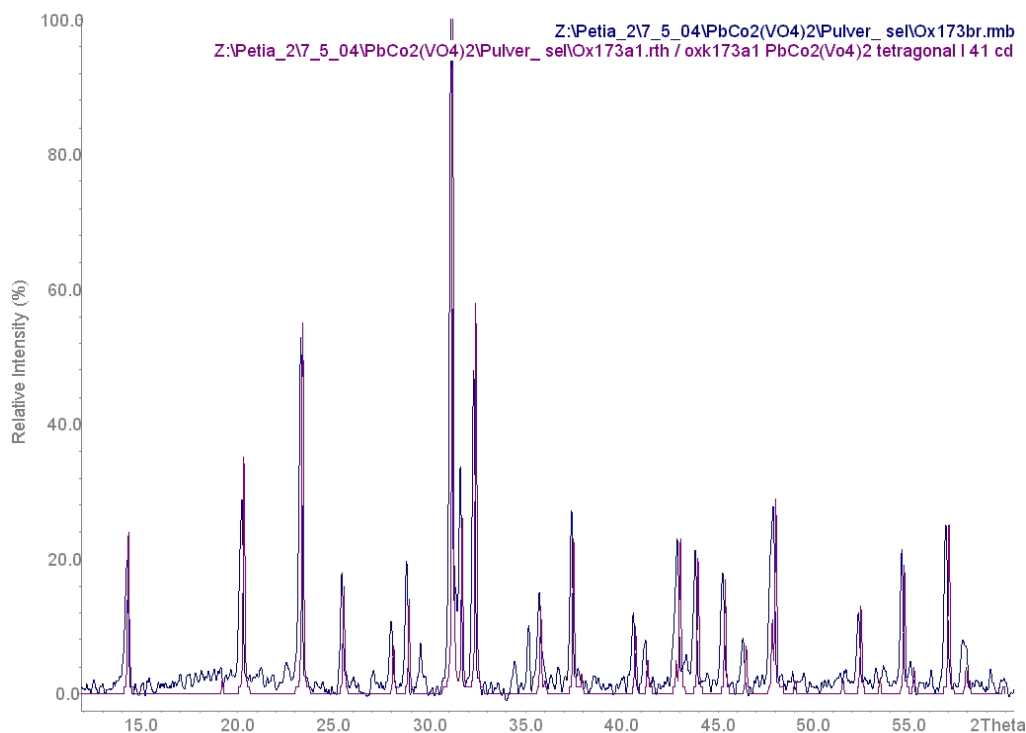


Abb. 2.2.2.2 : Röntgen-Pulverdiagramm von $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ dargestellt durch Umsetzung der Oxide

2.2.3 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten des Einkristalls der Verbindung $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ wurden mittels Imaging- Plate-Diffraction-System (Fa.Stoe, $\text{Mo}_{K\alpha}$ – Strahlung, Graphit-Monochromator) bestimmt. Im Falle der isotypen Verbindung $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ erfolgte die Messung mit einem CAD4-Diffraktometer (Fa.ENRAF, NONIUS, $\text{Mo}_{K\alpha}$ – Strahlung, Graphit-Monochromator, χ - Geometrie, variabler $\omega/2\theta$ –scan).

Die Zellbestimmungen ergaben für beide Kristalle ein tetragonal innenzentriertes Kristallsystem. Anhand der Datensätze konnte die Laue klasse $4/mmm$ ermittelt werden. Mit den Auslöschungsbedingungen hkl mit $h+k+l=2n$, $0kl$ nur mit $k, l=2n$ und hhl nur mit $2h+l=4n$ vorhanden, ergab sich das Beugungssymbol $4/mmmI$ -cd, dem nur die Raumgruppe $I4_1cd$ (Nr.110) zugeordnet ist.

Die Strukturlösungen gelangen mit den Direkten Methoden in Programm SHELXS [29]. Die Verbindungen erwiesen sich als isotyp. Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL [30]. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2.2.3.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 2.2.3.2 und 2.2.3.3 zusammengefasst. In der Tabelle 2.2.3.4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

Tabelle 2.2.3.1 : Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindungen
 $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$

	$\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$	$\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1cd$ (Nr. 110)	$I4_1cd$ (Nr. 110)
Gitterkonstanten a [pm]	1234.2(2)	1234.8(1)
c [pm]	842.3(1)	844.1(1)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1283.09(2)	1286.92(2)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 8$	$Z = 8$
Molmasse [g/mol]	602.89	554.93
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	6.242	5.728
Kristallfarbe	dunkelrot	blauschwarz
Kristallabmessungen [mm^3]	0.2 x 0.15 x 0.13	0.15 x 0.1 x 0.075
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Messbereich [$^\circ$]	$4.18 \leq 2\Theta \leq 59.96$	$3.30 \leq 2\Theta \leq 69.94$
μ (MoK_α) [mm^{-1}]	41.49	33.89
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-16 \leq h \leq 15$	$-13 \leq h \leq 14$
k_{\min}, k_{\max}	$-16 \leq k \leq 16$	$0 \leq k \leq 19$
k_{\min}, l_{\max}	$-10 \leq l \leq 10$	$0 \leq l \leq 13$
F(000)	2128	1968
Anzahl der gemessenen Reflexe	5773	1498
unabhängige Reflexe	563	749
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	436	400
R_{int}	0.1226	0.0363
Absorptionskorrektur	Ψ -scan	Ψ -scan
	Kristallgestaltoptimierung	Kristallgestaltoptimierung
Daten / Restraints / Parameter	563 / 1 / 60	749 / 1 / 61
Goodness-of-fit	0.967	0.623
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0357$	$R_1 = 0.0243$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0464$; $wR_2 = 0.0828$	$R_1 = 0.0622$; $wR_2 = 0.0457$
Flack-Parameter	-0.043(3)	-0.045(3)
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	1.02/-2.16	2.746 / -1.913

Tabelle 2.2.3.2 : Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} [pm²] für $PbCo_2(AsO_4)_2$ und $PbCo_2(VO_4)_2$

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Pb	8a	0	0.5	0.2658(2)	153(3)
Co	16b	0.8275(3)	0.3323(3)	0.0849(5)	107(5)
As	16b	0.7387(1)	0.5769(1)	0.2160(3)	95(4)
O1	16b	0.6698(12)	0.6537(16)	0.0904(18)	120(4)
O2	16b	0.8140(13)	0.6577(17)	0.3404(20)	210(5)
O3	16b	0.6488(13)	0.4966(14)	0.3143(16)	152(3)
O4	16b	0.8265(14)	0.4967(14)	0.1162(19)	141(3)

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Pb	8a	0	0.5	0.2626(5)	161(12)
Co	16b	0.8293(2)	0.3322(2)	0.0898(2)	108(2)
V	16b	0.7360(1)	0.5796(1)	0.2225(3)	80(3)
O1	16b	0.6710(10)	0.1860(11)	0.2107(10)	110(2)
O2	16b	0.8145(10)	0.6573(11)	0.3473(11)	150(3)
O3	16b	0.6446(6)	0.4969(14)	0.3182(11)	173(18)
O4	16b	0.8250(6)	0.4970(13)	0.1273(11)	144(16)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

Tabelle 2.2.3.3 : Anisotrope Temperaturfaktoren [pm²] für $PbCo_2(AsO_4)_2$ und $PbCo_2(VO_4)_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	138(5)	150(5)	172(5)	0	0	-21(4)
Co	100(12)	90(12)	135(13)	-6(11)	-3(10)	-13(9)
As	100(8)	75(7)	110(7)	11(9)	-5(6)	-1(6)
O1	150(9)	110(8)	90(10)	20(6)	-80(5)	70(5)
O2	150(8)	250(10)	230(12)	0(6)	-20(6)	-152(7)
O3	180(8)	150(8)	120(8)	-30(6)	0(6)	-40(6)
O4	140(8)	140(8)	140(8)	10(5)	-80(6)	60(6)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	142(3)	159(4)	182(2)	0	0	-19(3)
Co	114(14)	87(13)	122(6)	-1(7)	-2(7)	-10(5)
V	52(7)	71(7)	116(7)	17(7)	-1(7)	-5(6)
O1	90(5)	80(5)	150(5)	70(4)	-10(4)	50(3)
O2	150(5)	80(5)	210(7)	50(4)	60(4)	0(4)
O3	130(3)	180(4)	210(4)	-50(7)	-10(3)	10(5)
O4	150(4)	70(3)	210(4)	-30(6)	0(4)	-10(5)

Tabelle 2.2.3.4 : Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$

Pb-O3x2	248.50(15)	Co-O3	204.67(18)	As-O4	165.52(17)
-O2x2	250.12(14)	-O1	206.99(19)	-O3	169.18(14)
-O4x2	289.56(17)	-O2	210.72(17)	-O2	170.32(15)
		-O1	210.79(21)	-O1	171.81(19)
		-O4	216.54(17)		
		-O4	220.44(21)		
O3-Pb-O3	119.1(7)	O1-Co-O1	87.0(6)	O3-As-O4	110.3(8)
O4-Pb-O3	133.4(5)	O2-Co-O4	88.7(6)	O2-As-O4	108.0(8)
O2-Pb-O3	71.5(4)	O2-Co-O1	176.5(7)	O1-As-O4	109.6(7)
O4-Pb-O2	133.6(5)	O4-Co-O1	94.8(8)	O1-As-O3	107.2(8)
O4-Pb-O4	154.9(5)	O4-Co-O4	88.0(6)	O1-As-O2	113.2(8)
				O2-As-O3	108.5(6)
Pb-O3x2	242.5(8)	Co-O2	205.9(10)	V-O4	169.4(12)
-O4x2	244.4(8)	-O4	205.9(16)	-O3	173.0(12)
-O1x2	295.7(14)	-O1	207.2(9)	-O2	171.7(12)
		-O3	209.7(17)	-O1	173.3(11)
		-O1	212.3(14)		
		-O2	213.6(14)		
O3-Pb-O3	94.8(4)	O2-Co-O4	95.0(5)	O3-V-O4	106.8(4)
O4-Pb-O3x2	70.1(3)	O2-Co-O1	177.1(7)	O4-V-O2	105.6(6)
O3-Pb-O4x2	73.1(3)	O4-Co-O1	82.4(5))	O3-V-O2	114.3(5)
O4-Pb-O4	124.3(4)	O4-Co-O1	172.1(4)	O4-V-O1	109.2(5)
O3-Pb-O1	132.5(4)	O2-Co-O3	89.5(5)	O3-V-O1	110.2(6)
O3-Pb-O1	66.6(4)	O4-Co-O3	84.5(3)	O2-V-O1	110.6(3)
O4-Pb-O1	134.3(4)	O1-Co-O3	91.6(5)	O4-V-O2	105.6(6)
O4-Pb-O1	59.6(4)	O2-Co-O1	92.5(5)	O4-V-O3	106.8(4)
O1-Pb-O1	156.2(3)	O1-Co-O1	90.0(4)		

2.2.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Verbindungen $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ kristallisieren tetragonal innenzentriert in der Raumgruppe $I4_1cd$ (Nr. 110) im $\text{SrNi}_2(\text{VO}_4)_2$ -Typ [45], der auch von $\text{SrCo}_2(\text{VO}_4)_2$ [44] ausgebildet wird. Nahezu den gleichen Aufbau haben $\text{BaCo}_2(\text{VO}_4)_2$ [46], $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{VO}_4)_2$, $\text{BaMn}_2(\text{VO}_4)_2$ und $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_2(\text{VO}_4)_2$ [47]. Diese Verbindungen sind jedoch in der höhersymmetrischen Raumgruppe $I4_1/acd$ zu beschreiben. Der $\text{SrNi}_2(\text{VO}_4)_2$ -Typ [45] ist bisher ausschließlich bei Vanadaten gefunden worden.

Die neu dargestellte Verbindung $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ ist somit das erste Arsenat mit dieser Struktur. Die bisher bekannten Phosphate und Arsenate $\text{AM}_2(\text{XO}_4)_2$ mit $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ kristallisieren in zwei Strukturtypen mit gänzlich anderem Aufbau. $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ bildet den triklinen $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ -Typ aus, während $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ [49], $\text{BaCo}_2(\text{PO}_4)_2$ [49] und $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ [50] dem $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Typ (RG R3) mit einer ausgeprägten Schichtstruktur angehören. Zu letzterem Typ gehört merkwürdigerweise auch das Vanadat $\text{BaNi}_2(\text{VO}_4)_2$ [51]. Dagegen kristallisiert das Arsenat-Vanadat $\text{BaNi}_2\text{As}_{1.38}\text{V}_{0.62}\text{O}_8$ [48] trotz des hohen Arsengehalts in der für die Vanadate typischen $\text{SrNi}_2(\text{VO}_4)_2$ -Struktur.

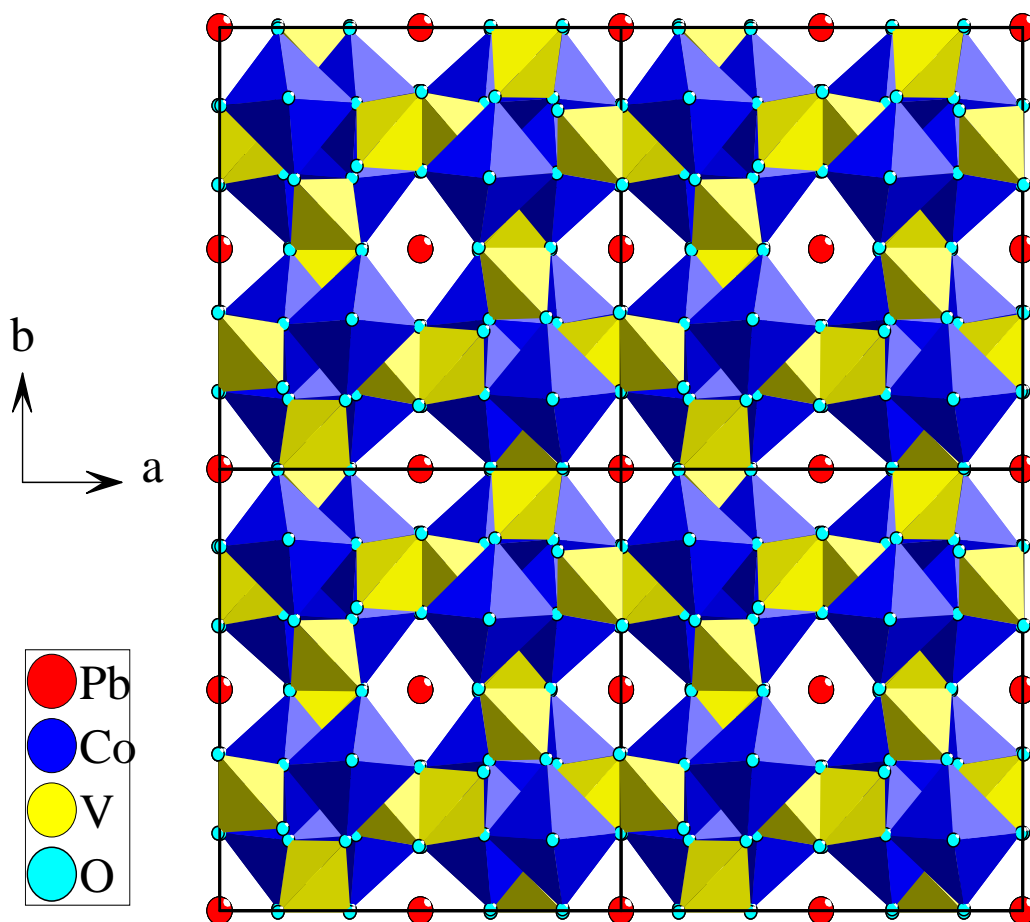


Abb. 3.2.4.1: Projektion der $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Struktur in Richtung $[001]$

Die Struktur kann als dreidimensionales Raumnetz aus CoO_6 -Oktaedern und AsO_4 - bzw. VO_4 -Tetraedern beschrieben werden, das längs $[001]$ verlaufende Kanäle mit rautenförmigem Querschnittenthält, in denen sich die Bleiatome befinden (Abb. 3.2.4.1). Die CoO_6 -Oktaeder sind skew-kantenverknüpft und bilden in Richtung $[001]$ verlaufende 4_1 -Schrauben aus. Abb. 3.2.4.2 zeigt für die Verbindung $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ die Verknüpfung von zwei dieser Schrauben und die Verbrückung von CoO_6 -Oktaedern innerhalb einer Schraube durch AsO_4 -Tetraeder. Dabei verbrücken jeweils zwei Ecken eines Tetraeders zwei Oktaeder innerhalb einer Schraube, die anderen beiden verbinden zu einer parallelen Oktaeder-Schraube. Die AsO_4 - bzw. VO_4 Tetraeder liegen voneinander isoliert vor.

Die Abbn.3.2.4.3 und 3.2.3.4 zeigen Projektionen entlang $[100]$ bzw. $[010]$. Auch in diesen Richtungen verlaufen Kanäle, allerdings mit kleinerem Querschnitt.

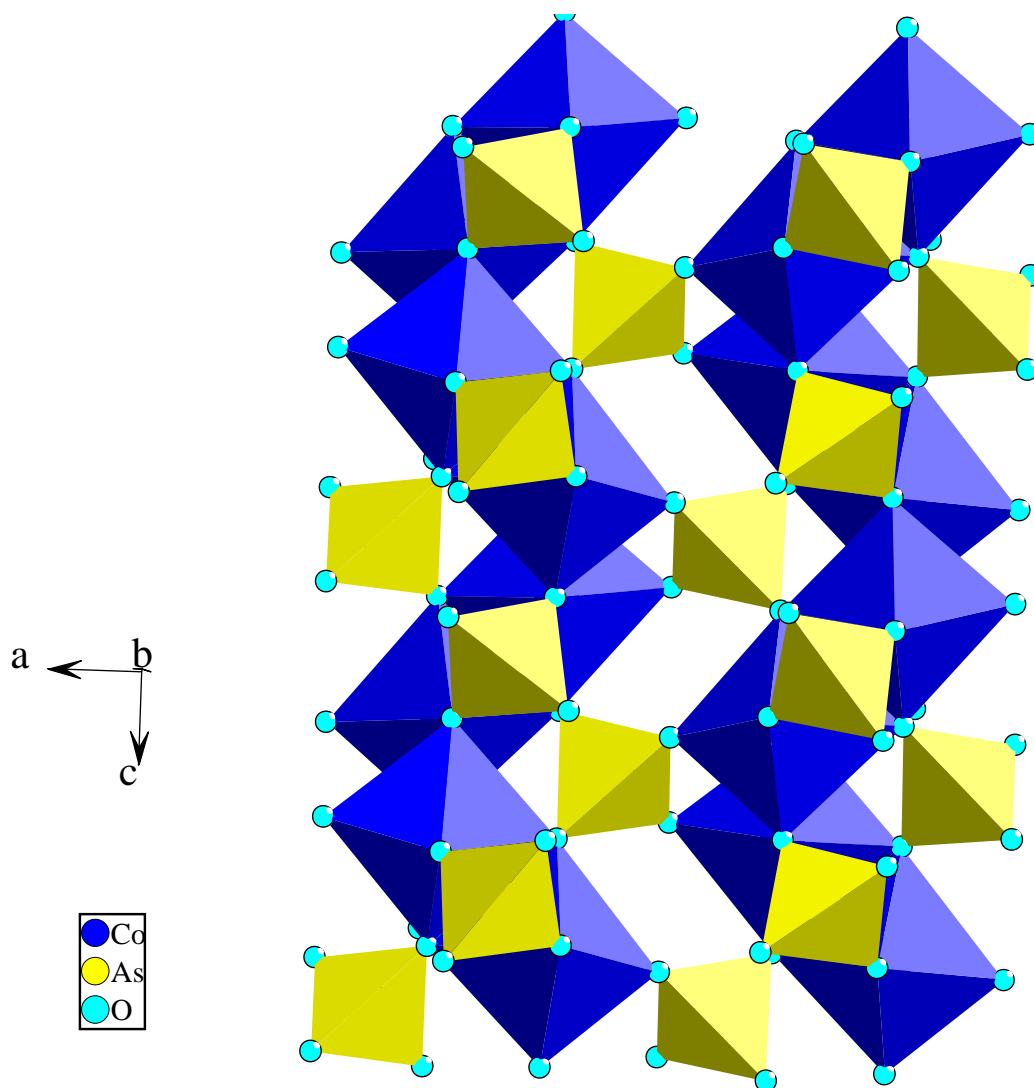


Abb. 3.2.4.2 : Zwei parallele 4_1 -Schrauben aus kantenverknüpften CoO_6 -Oktaedern (blau) und verbrückenden Tetraedern (gelb) in der Struktur von $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$

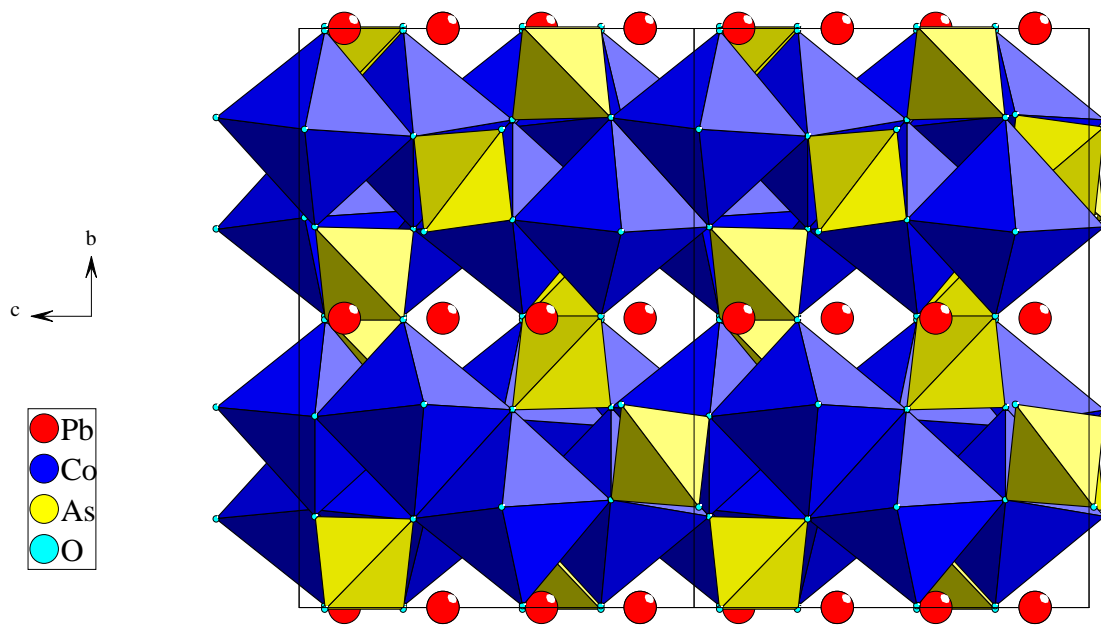


Abb. 3.2.4.3 : Projektion der $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Struktur in Richtung $[100]$

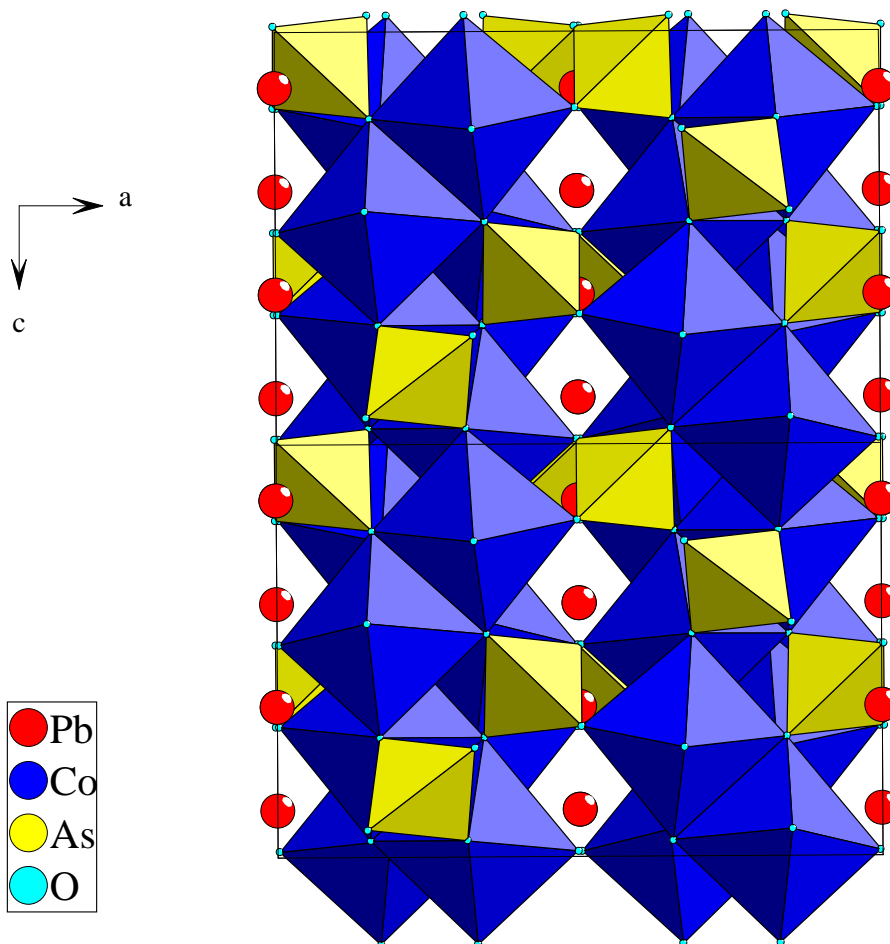


Abb. 3.2.4.4 : Projektion der $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ -Struktur in Richtung $[010]$

In der Abbildung 3.2.3.5 sind die Koordinationssphären der Bleiatome in $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ bzw. $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ und der Strontiumatome in $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ miteinander verglichen. Blei ist von vier Sauerstoffatomen ($\text{O}(2) \times 2$, $\text{O}(3) \times 2$) mit Abständen zwischen 248.4 und 250.7 pm und zwei weiter entfernten ($\text{O}(4) \times 2$) mit einem Abstand von 290.3 pm umgeben. Die Umgebung der Strontiumatome in $\text{SrCo}_2(\text{VO}_4)_2$ besteht aus sechs Sauerstoffatomen im Bereich 244.2 bis 280.5 pm.

In beiden Fällen ist die Umgebung, bedingt durch die Lage der Atome in den Kanälen, sehr unsymmetrisch und von einer Kugelsymmetrie weit entfernt. Bei den Bleiatomen ist die Koordination aber vollkommen auf eine Hemisphäre beschränkt, offenbar bedingt durch das freie $6s^2$ -Elektronenpaar.

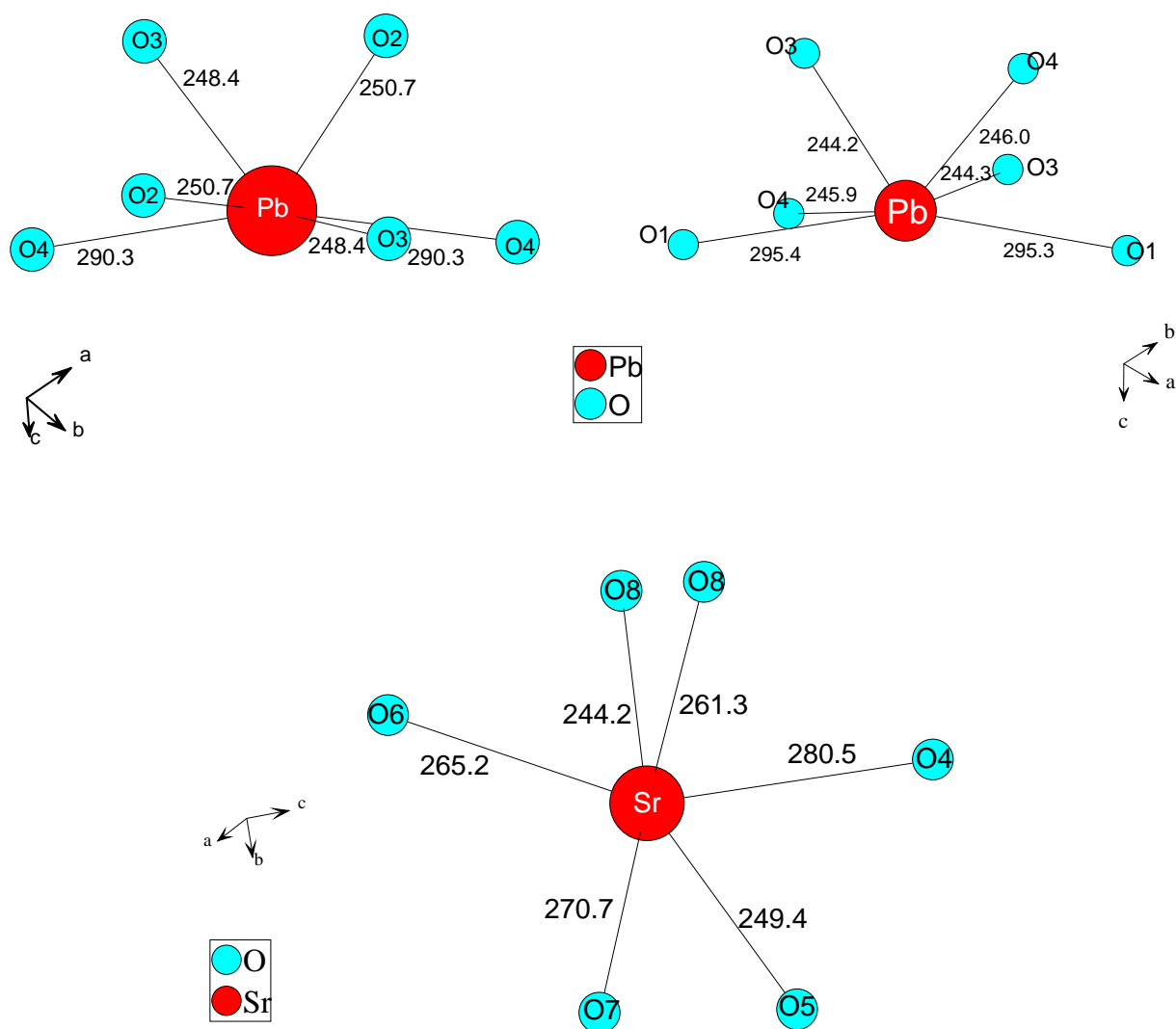


Abb. 3.2.4.5 : Umgebung der Bleiatome durch Sauerstoff in $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ (oben links) bzw. $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ (oben rechts) und die Umgebung der Strontiumatome in $\text{SrCo}_2(\text{AsO}_4)_2$

In der Abbildung 3.2.4.6 ist die Umgebung des Cobaltatoms dargestellt. Die Koordinationssphäre von Cobalt ist oktaedrisch. Die Cobalt-Sauerstoff-Abstände liegen in einem Bereich von 203.9 bis 213.8 pm beim Vanadat und von 207.0 bis 220.4 im Arsenat.

Die Arsen- bzw. Vanadiumatome sind tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Abstände liegen für As im Bereich von 165.5 bis 171.8 pm, die Abstände für V im Bereich von 169.4 bis 177.6 pm (Abb. 3.2.4.7).

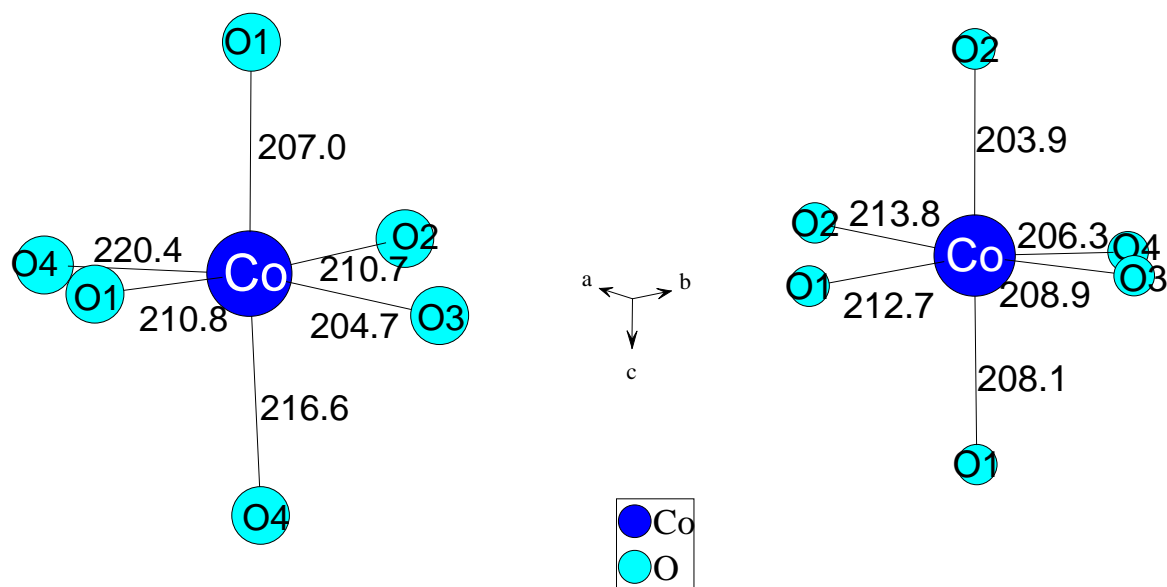


Abb. 3.2.4.6 : Koordination der Cobaltatome durch Sauerstoff in PbCo₂(AsO₄) (links) und in PbCo₂(VO₄)₂ (rechts)

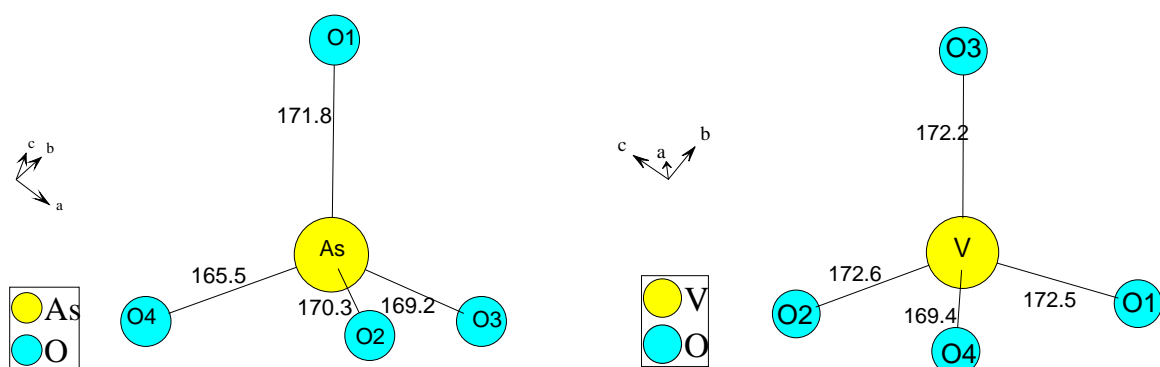


Abb. 3.2.4.6 : Koordination der Arsen- und Vanadiumatome durch Sauerstoff in PbCo₂(AsO₄) bzw. PbCo₂(VO₄)₂

3 Indium-Cobalt-Phosphat und -Arsenat

3.1 Indium(III)-Cobalt(II)-Oxid-Phosphat InCoOPO_4

3.1.1 Darstellung von Einkristallen

Auf die in Kap.1.3 beschriebene Weise wurde eine Legierung der Zusammensetzung InCo_2P hergestellt. Darin konnten CoP_2 [50], InP [51] und CoIn_2 [52] nachgewiesen werden. Dunkelrote Einkristalle von InCoOPO_4 entstanden, wenn die unzerkleinerte Legierung in Korundschiffchen in einer Strömungsapparatur im O_2 -Strom mit $60^\circ/\text{h}$ auf 900°C aufgeheizt und nach 72 Stunden mit $60^\circ/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Ein isolierter Einkristall wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Dabei ergab sich ein Molverhältnis von $\text{In} : \text{Co} : \text{P}$ von $1.54 : 1 : 2.04$. Die spätere Strukturbestimmung ergab die Zusammensetzung InCoOPO_4 .

3.1.2 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten des Einkristalls der Verbindung InCoOPO_4 wurden mit einem Imaging Plate Diffraction System (Fa.Stoe) gemessen. Anhand des Datensatzes konnte die Laue Klasse mmm und damit ein orthorhombisches Kristallsystem ermittelt werden. Mit den Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur mit $h+l=2n$ und $hk0$ nur mit $k=2n$ vorhanden ergibt sich das Beugungssymbol P-nb , dem die Raumgruppen $\text{P2}_1\text{nb}$ (Nr. 33, azentrisch) und Pmnb (Nr.62, zentrosymmetrisch) zugeordnet sind.

Nach entsprechender Vertauschung der Achsen wurde die Struktur in der Raumgruppe Pnma (Nr.62) mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [29] gelöst. Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL97 [30].

Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 3.1.2.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3.1. 2. 2 und 3.1.2.3 zusammengefasst. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in der Tabelle 3.1. 2. 4 angegeben.

Tabelle 3.1.2.1 : Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von InCoOPO_4

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten a [pm]	753.8(1)
b [pm]	664.4(1)
c [pm]	768.6(2)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	384.9(1)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Molmasse [g/mol]	284.72
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	4.913
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallabmessungen [mm]	0.08 x 0.1 x 0.02
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich [$^\circ$]	$3.79 \leq 2\Theta \leq 54.83$
$\mu (\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	10.57
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-9 \leq h \leq 9$
k_{\min}, k_{\max}	$-8 \leq k \leq 8$
l_{\min}, l_{\max}	$-10 \leq l \leq 10$
F(000)	524
Anzahl der gemessenen Reflexe	3703
unabhängige Reflexe	474
beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	337
R_{int}	0.0658
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
	Kristallgestaltoptimierung
Daten / Restraints / Parameter	428 / 0 / 47
Goodness-of-fit	1.197
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0302$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0425, wR_2 = 0.0631$
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	1.27/-1.089

Tabelle 3.1.2.2: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} [pm²] für InCoOPO₄

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
In	4c	0.35308(10)	0.25	0.79423(10)	103(3)
Co	4a	0	0	0	82(3)
P	4c	0.3685(4)	0.75	0.8522(3)	88(5)
O1	8d	0.3633(7)	0.9361(7)	0.7316(6)	133(10)
O2	4c	0.2019(10)	0.75	0.9692(8)	97(14)
O3	4c	0.5366(10)	0.75	0.9595(8)	182(18)
O4	4c	0.0900(9)	0.25	0.8644(9)	92(14)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

Tabelle 3.1.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ii} [pm²] für InCoOPO₄

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In	113(4)	79(3)	117(4)	0	21(3)	0
Co	107(6)	63(5)	73(6)	15(4)	-4(6)	-16(5)
P	100(13)	71(10)	92(11)	0	8(10)	0
O1	184(3)	61(19)	154(2)	-3(2)	20(2)	8(5)
O2	112(4)	84(3)	96(3)	0	60(2)	0
O3	121(5)	305(4)	121(4)	0	-50(3)	0.
O4	45(4)	135(3)	95(3)	0	-26(3)	0

Tabelle 3.1.2.4: Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für InCoOPO₄

In-O4	205.9(7)	Co-O4x2	207.5(4)	P-O3	151.2(8)
-O3	206.9(6)	-O1x2	210.0(5)	-O1x2	154.6(5)
-O1x2	214.2(4)	-O2x2	226.5(5)	-O2	154.5(7)
-O4	215.6(6)				
-O2	253.3(7)				
-Co	301.7(1)				
O3-In-O4	98.5(3)	O4-Co-O4	180.0(2)	O1-P-O3x2	110.4(3)
O1-In-O4x2	95.4(15)	O1-Co-O4x2	84.1(2)	O2-P-O3	111.4(4)
O4-In-O4x2	160.9(16)	O1-Co-O4x2	95.9(2)	O1-P-O1	106.2(4)
O2-In-O4	95.8(2)	O2-Co-O4x2	108.3(2)	O2-P-O1x2	109.2(3)
O1-In-O4x2	81.0(15)	O2-Co-O4x2	71.57(2)		
O3-In-O2	165.7(3)	O1-Co-O1	180.0(2)		
O1-In-O2x2	77.53(13)	O1-Co-O2	95.3(2)		
O2-In-O4	65.1(2)	O1-Co-O2	84.7(2)		

3.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

InCoOPO₄ bildet den α-Fe₂OPO₄-Typ aus. Einige Substitutionsvarianten des α-Fe₂OPO₄-Typs sind bereits beschrieben worden. So lassen sich die Fe²⁺-Ionen durch Co²⁺, Ni²⁺ bzw. Cu²⁺ ersetzen [56]. Die Substitution von Fe²⁺ durch Cu²⁺ und von Fe³⁺ durch In³⁺ führt zu InCuOPO₄ [55]. Weitere Verbindungen entstehen durch den Austausch von Fe²⁺ durch Li⁺ und von Fe³⁺ durch ein vierwertiges Ion: LiTiOPO₄ [57], LiTiOAsO₄ [57], Li(VO)PO₄ [58] und Li(VO)AsO₄ [59].

Oxidphosphate des gleichen Formeltyps sind FeAlOPO₄ [60] und MgAlOPO₄ [61]. Sie zeigen jedoch wegen der trigonal bipyramidalen Koordination des zweiwertigen Kations und der tetraedrischen Sauerstoffumgebung des Aluminiums ein anderes Bauprinzip.

In der α-Fe₂OPO₄-Struktur sind sowohl die zweiwertigen als auch die dreiwertigen Kationen oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Im Falle von InCuOPO₄ sind die Oktaeder um Cu²⁺ erwartungsgemäß infolge des Jahn-Teller-Effekts elongiert. Allerdings ist auch das Oktaeder um Co²⁺ in der InCoPO₄-Struktur elongiert d (Co-O) : 207.4 bis 226.6 pm (Abb. 3.1.3.5). Die Besonderheit der InCoOPO₄-Struktur besteht darin, dass, wie die Abb. 3.1.3.7 zeigt, die Umgebung der In³⁺-Ionen eher durch eine quadratische Pyramide zu beschreiben ist. In ihr liegen die In-O Abstände im Bereich von 205.9 bis 215.6 pm. Ein sechstes Sauerstoffatom, durch das die Pyramide zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt wird, ist im Abstand von 253.3 pm zu finden und kann nicht mehr zur ersten Koordinationssphäre des Indiums gezählt werden. Dafür spricht auch, dass das Indiumatom um 35 pm aus der quadratischen Basisfläche heraus in Richtung auf die Spitze der Pyramide verschoben ist. Ein weiteres Argument liefert die Berechnung der Valenzsumme für das Indiumatom. Legt man die von Brown [95] angegebene Beziehung für die Bindungswalenz zugrunde:

$$s = \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-N}$$

R : gemessener Atomabstand

R₀ : Atomabstand für die Valenz 1

N : empirisch bestimmte Größe,

so ergibt sich mit den von Brown für In³⁺ ermittelten Werten R₀=1.959 [Å], N=7.0 folgendes:

Bindung	Abstand [Å]	Valenz
In -O4	2.055	0.7154
-O3	2.067	0.6868
-O1	2.147	0.5352
-O1	2.142	0.5352
-O4	2.162	0.5012
Summe S:		2.974

Die Valensumme von 3 für In³⁺ ist somit bereits durch die 5 Sauerstoffatome der quadratischen Pyramide erreicht. Das O(2)-Atom im Abstand von 2.53 Å würde einen zusätzlichen Beitrag von 0.1669 zu einer sich damit ergebenden zu hohen Valenzsumme von 3.14 leisten.

Die Struktur ist somit als dreidimensionales Netzwerk aus voneinander isolierten Ketten verzerrter CoO_6 -Oktaeder zu beschreiben, die durch quadratische InO_5 -Pyramiden sowie durch PO_4 -Tetraeder miteinander verknüpft sind. Entlang $[010]$ sind die CoO_6 -Oktaeder über O(2) und O(4) zu Zick-Zack-Ketten kantenverknüpft (Abb.3. 1. 3. 1 und Abb. 3. 1. 3. 2). Die PO_4 -Tetraeder sind mit den CoO_6 -Oktaedern eckenverknüpft. Die InO_5 -Pyramiden haben mit zwei benachbarten CoO_6 -Oktaedern einer Kette jeweils eine Kante gemeinsam und bilden mit einer Ecke eine Verknüpfung zu einem benachbarten Strang aus CoO_6 -Oktaedern (Abb. 3.1.3.3).

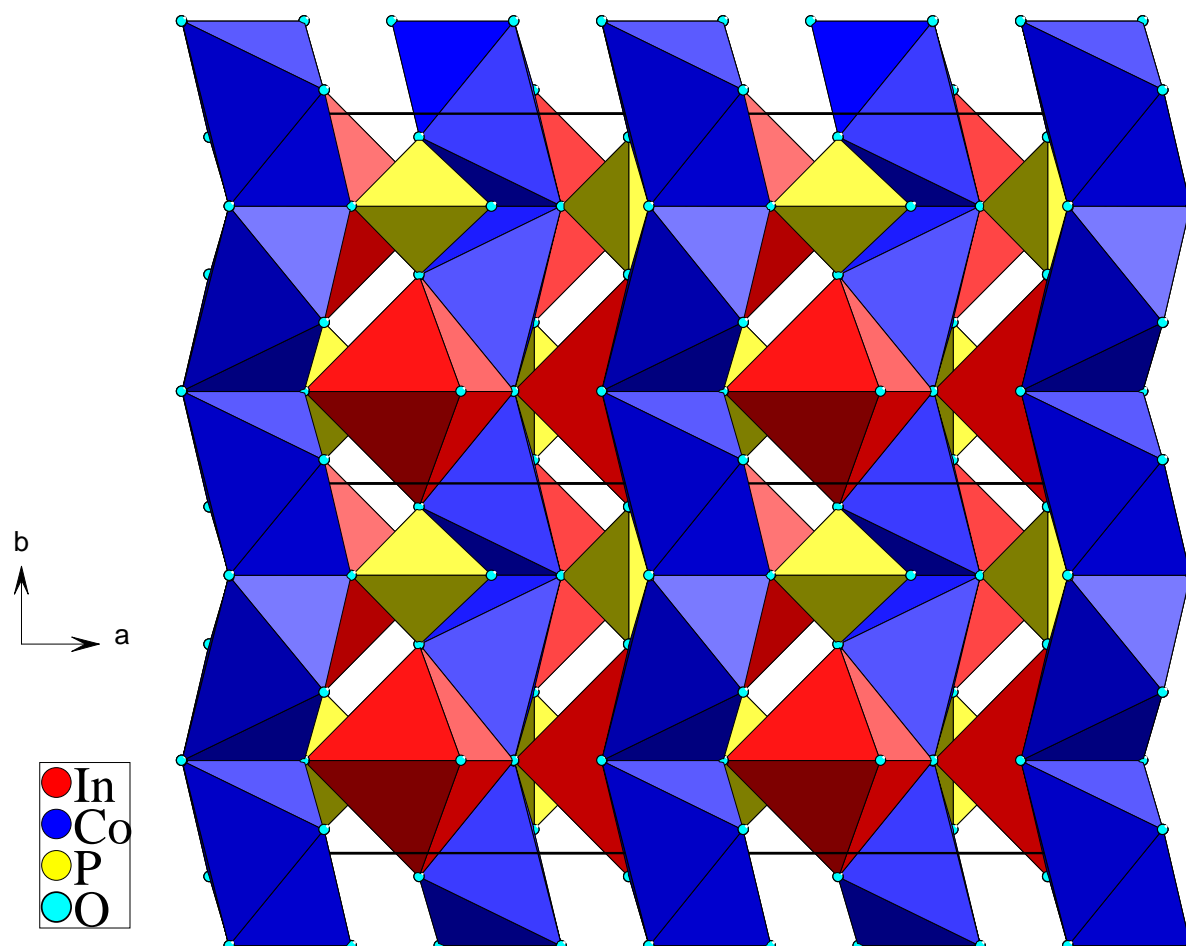


Abb. 3.1.3.1 : Projektion der Kristallstruktur von InCoOPO_4 in Richtung $[001]$, vier Zellen sind dargestellt

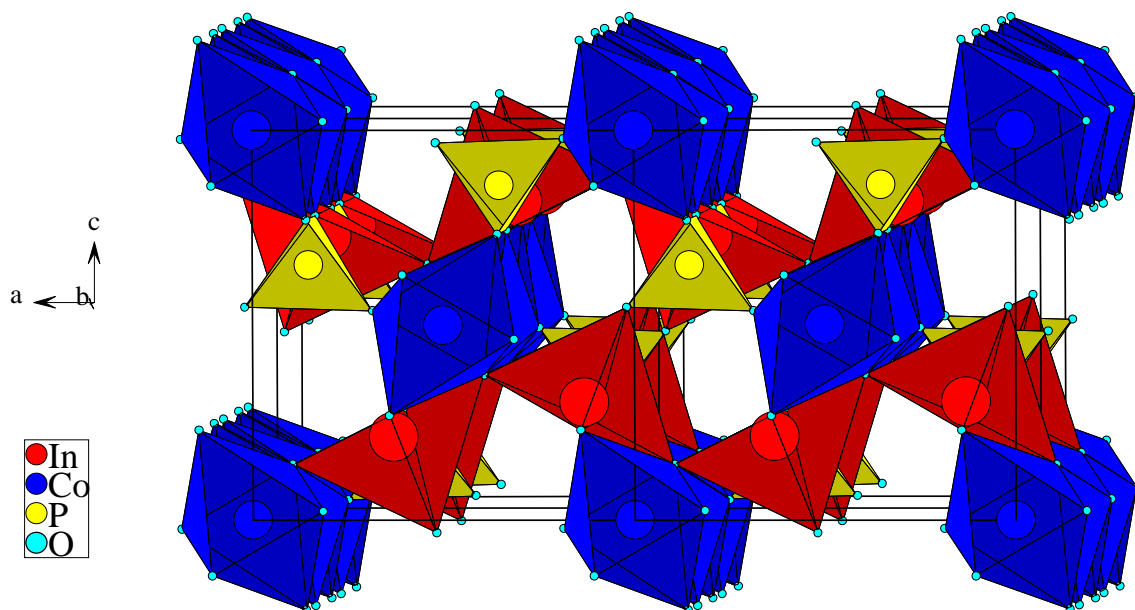


Abb. 3.1.3.2 : Projektion der Kristallstruktur von InCoOPO_4 annähernd in Richtung $[010]$

Die quadratischen InO_5 -Pyramiden selbst bilden in Richtung $[100]$ durch trans-Eckenverknüpfung Zick-Zack-Ketten. Diese werden durch PO_4 -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abb. 3.1.3.4).

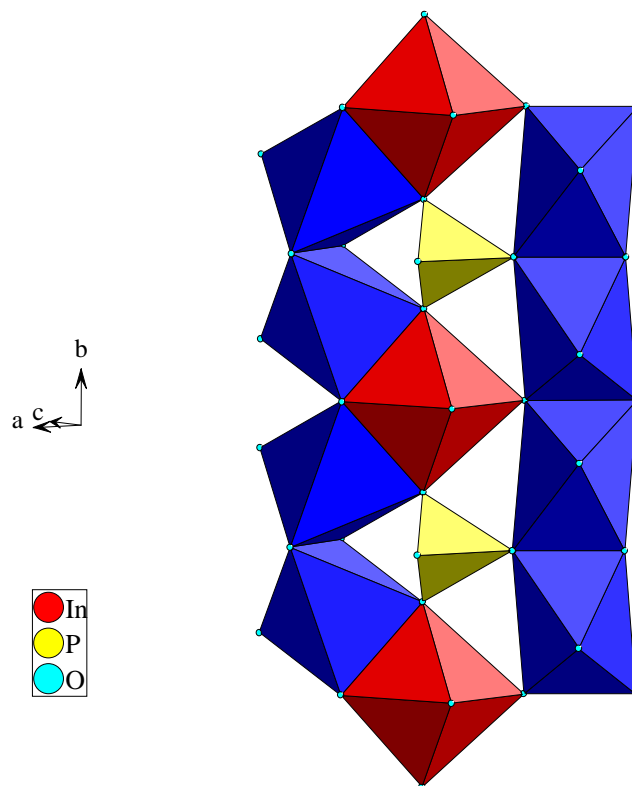


Abb. 3.1.3.3 : Verknüpfung zwischen CoO_6 -Oktaedern, InO_5 -Pyramiden und PO_4 -Tetraedern

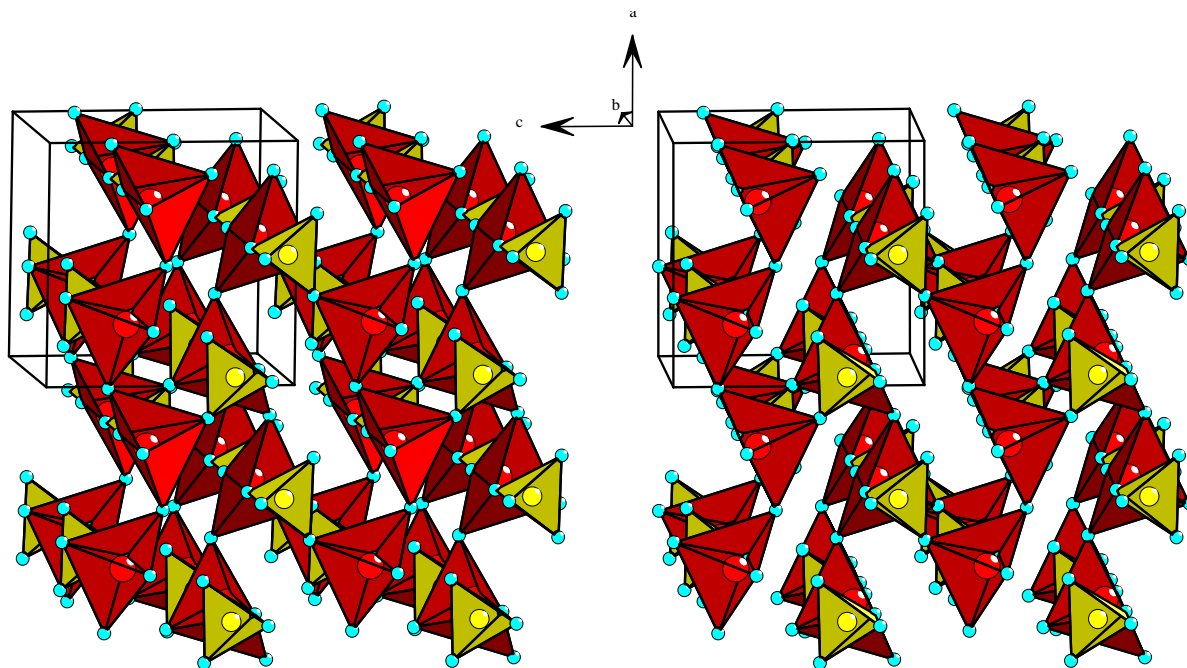


Abb. 3.1.3.4 : Stereobild der Teilstruktur aus InO_5 - und PO_4 -Gruppen

In der Abbildung 3.1.3.5 ist die Umgebung des Cobaltatoms dargestellt. Die Koordinationssphäre von Cobalt ist verzerrt oktaedrisch. Die Cobalt-Sauerstoff-Abstände liegen in einem Bereich von 207.4 bis 226.6 pm.

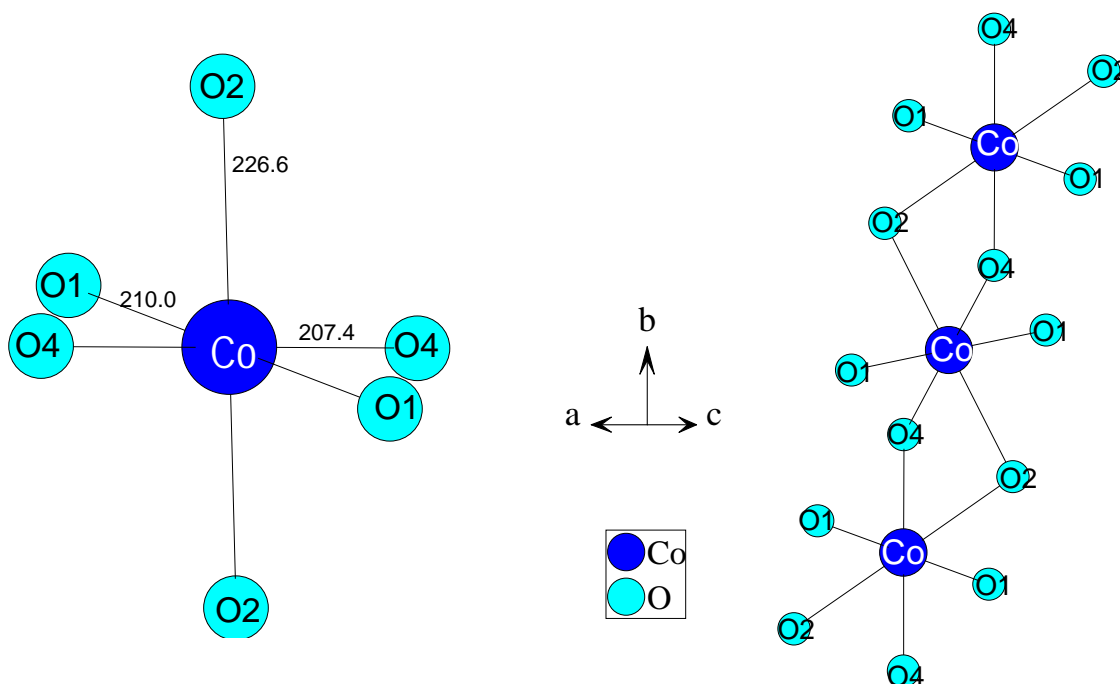


Abb. 3.1.3.5 : Die Umgebung des Cobaltatoms in der InCoOPO_4 -Struktur

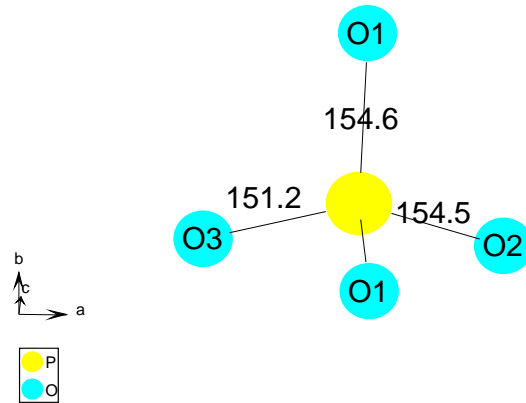


Abb. 3.1.3.6: Die Koordinationssphäre des Phosphoratoms

Die Phosphoratome sind tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Abstände liegen im Bereich von 151.2 bis 154.6 pm (Abb. 3. 1. 3. 6).

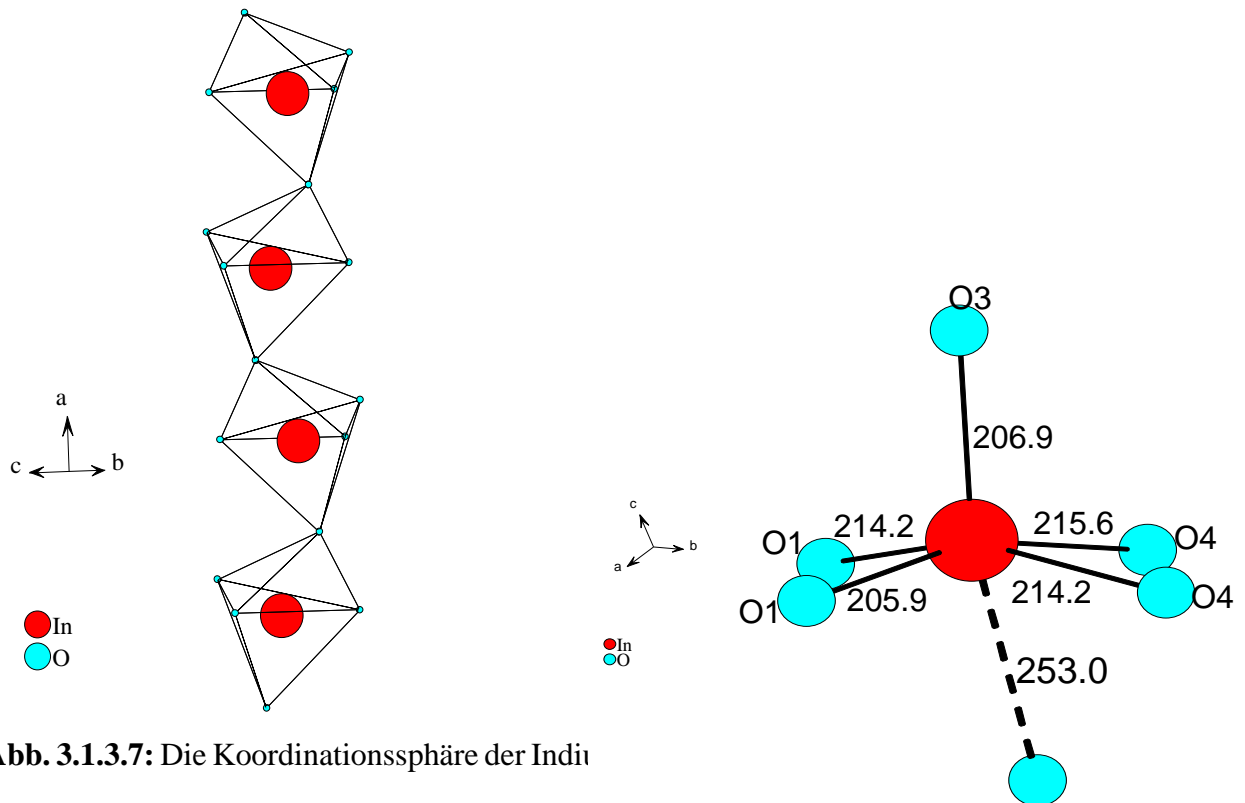


Abb. 3.1.3.7: Die Koordinationssphäre der Indii

Die Indiumatome sind quadratisch pyramidal koordiniert (Abb. 3. 1. 3. 7).

3.2 Synthese und Kristallstruktur von $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$

3.2.1 Darstellung von Einkristallen

Zur Darstellung der Verbindung $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$ wurde zunächst eine Legierung aus den Elementen Indium, Cobalt und Arsen hergestellt. Die Herstellung der Legierung erfolgte durch Aufschmelzen des Elementgemenges im Verhältnis von $\text{In}:\text{Co}:\text{As} = 1:2:1$ in Quarzglasampullen unter Argon bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und Abschrecken in Eiswasser.

Abbildung 3.2.1.1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchfläche einer InCo_2As -Legierung. In der Aufnahme erkennt man Bereiche mit fein strukturierter und solche mit glatterer Oberfläche. EDX-Analysen verschiedener Bereiche unterscheiden sich kaum voneinander und ergaben im Mittel ein Verhältnis von $\text{In}:\text{Co}:\text{As} = 1:6:3$.

Die unzerkleinerte Legierung wurde in einem Korundschiffchen in einer Strömungsapparatur im O_2 -Strom mit $60^\circ/\text{h}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und bis zum Abschluss der Reaktion für 72 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde mit $100^\circ/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Energiedispersive Röntgenspektrometrie an einem aus dem Reaktionsprodukt isolierten, violetten Einkristall ergab ein Molverhältnis von $\text{In}:\text{Co}:\text{As}$ von $1:3.8:12.2$.

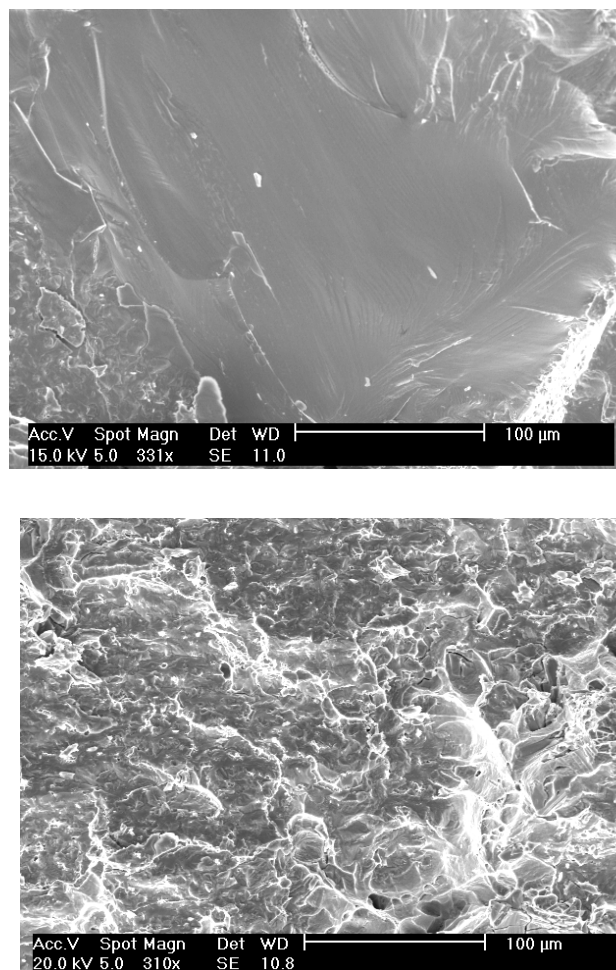


Abb. 3.2.1.1: REM-Aufnahmen einer heterogenen InCo_2As -Legierung

3.2.2 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten eines Einkristalls der Verbindung $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$ wurden mit einem Imaging-Plate-Diffraction-System (Fa. Stoe) gemessen. Die Zellbestimmung ergab ein monoklines Kristallsystem. Anhand des Datensatzes konnte die Laue Klasse $2/m$ ermittelt werden. Mit den Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur mit $l=2n$ und $0k0$ nur mit $k=2n$ vorhanden kann das Beugungssymbol $2/mP12_1/c1$ abgeleitet werden, dem die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) zugeordnet ist. Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [29].

Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL97 [30]. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.2.2.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 3.2.2.2 und 3.2.2.3 zusammengefasst. Die ausgewählten Bindungsabstände und -winkel sind in der Tabelle 3.2.2.4 angegeben.

Tabelle 3.2.2.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten a [pm]	665.15(7)
b [pm]	1808.7(3)
c [pm]	1270.51(15)
β [°]	98.09(1)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1513.3(3)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Molmasse [g/mol]	1163
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	5.105
Kristallfarbe	violett
Kristallabmessungen [mm^3]	0.32 x 0.27 x 0.1
Messtemperatur [K]	293(2)
Messbereich [°]	$5.54 \leq 2\theta \leq 56.18$
μ (MoK_α) [mm^{-1}]	36.651
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-7 \leq h \leq 7$
k_{\min}, k_{\max}	$-23 \leq k \leq 23$
l_{\min}, l_{\max}	$-16 \leq l \leq 16$
Absorptionskorrektur	ψ –scan Kristallgestaltoptimierung
F(000)	2144
Anzahl der gemessenen Reflexe	9059
Unabhängige Reflexe	3398
Beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	2099
R_{int}	0.1029
Daten / Restraints / Parameter	3398 / 0 / 292
Goodness-of-fit	0.538
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0349$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0897, wR2 = 0.0897$
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	1.43/-1.80

Tabelle 3.2.2.2 : Lageparameter, Populationsparameter und äquivalente isotrope Temperatur faktoren U_{eq} [pm^2] für $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$

Atom	Lage	x	y	z	Populationsparameter [%]	U_{eq}
In1/Co1	4e	0.03251(2)	0.74056(8)	0.1317(10)	In1: Co1= 30(9): 70(9)	113(5)
In2/Co2	4e	0.4450(2)	0.58296(7)	0.5287(9)	In2: Co2= 40(8): 60(8)	91(5)
In3/Co3	4e	1.2763(2)	0.3102(8)	0.5855(12)	In3: Co3= 31(9): 69(9)	199(5)
Co4	4e	0.9486(3)	0.4128(9)	0.7346(12)		92(4)
Co5	4e	0.0950(2)	0.5824(9)	0.8174(11)		31(3)
Co6	4e	0.5387(2)	0.6283(7)	0.8332(11)		26(3)
Co7	4e	0.3081(3)	0.6096(8)	0.0577(11)		29(3)
As1	4e	0.8030(19)	0.5699(1)	0.0085(8)		21(2)
As2	4e	0.9737(19)	0.9191(6)	0.0948(8)		37(2)
As3	4e	0.2023(19)	0.7348(6)	0.3978(8)		23(2)
As4	4e	0.4472(19)	0.4605(6)	0.7227(8)		27(2)
As5	4e	0.5505(19)	0.7357(6)	0.6649(8)		46(2)
O1	4e	0.4076(13)	0.6811(4)	0.4401(6)		55(17)
O2	4e	0.5727(13)	0.6011(4)	0.0044(6)		60(17)
O3	4e	0.2669(13)	0.8258(4)	0.3911(6)		29(16)
O4	4e	0.7290(14)	0.7568(5)	0.5898(6)		104(18)
O5	4e	0.5171(13)	0.4839(5)	0.6037(6)		75(18)
O6	4e	0.4908(14)	0.6444(4)	0.6645(6)		64(7)
O7	4e	0.6244(14)	0.7385(4)	0.7991(6)		84(18)
O8	4e	0.3717(13)	0.5347(4)	0.7880(6)		65(17)
O9	4e	0.8381(12)	0.5928(4)	0.8803(5)		2(17)
O10	4e	0.0465(13)	0.8493(5)	0.1831(6)		73(18)
O11	4e	0.0145(13)	0.7278(5)	0.4747(6)		59(17)
O12	4e	0.3369(14)	0.7844(4)	0.6214(6)		92(19)
O13	4e	0.8200(13)	0.4773(4)	0.0349(5)		41(17)
O14	4e	0.1420(14)	0.9368(4)	0.0122(6)		102(19)
O15	4e	0.2615(13)	0.3962(4)	0.7088(6)		56(17)
O16	4e	0.9875(13)	0.6148(4)	0.0972(6)		51(14)
O17	4e	0.7535(13)	0.8973(4)	0.0194(5)		38(16)
O18	4e	0.6670(13)	0.4278(4)	0.7912(6)		35(16)
O19	4e	0.0873(13)	0.6981(4)	0.2821(6)		33(17)
O20	4e	0.9548(13)	0.9836(4)	0.1899(6)		70(18)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11}+U_{33}+2U_{13}\cos\beta)]$$

Tabelle 3.2.2.3: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [10⁻⁴ pm²] für InCo₆(AsO₄)₅

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1/Co1	107(10)	122(8)	112(7)	11(5)	21(5)	18(6)
In2/Co2	77(9)	107(7)	88(6)	1(5)	3(5)	3(6)
In3/Co3	120(11)	164(9)	292(9)	81(7)	-49(6)	-24(7)
Co4	111(11)	25(8)	134(8)	8(7)	31(7)	-8(7)
Co5	12(10)	47(8)	32(6)	-2(6)	10(6)	-1(7)
Co6	0(10)	27(8)	43(7)	18(6)	-19(6)	4(6)
Co7	5(10)	38(8)	49(7)	-20(6)	9(6)	-4(6)
As1	0(7)	29(6)	33(5)	1(4)	-11(4)	2(5)
As2	24(8)	50(6)	32(5)	1(5)	-9(4)	-16(5)
As3	0(7)	28(6)	40(5)	-7(5)	-3(4)	-7(5)
As4	0(7)	36(6)	44(5)	1(4)	2(4)	1(5)
As5	36(8)	51(6)	56(5)	28(5)	20(4)	25(5)
O1	20(5)	70(4)	50(4)	70(3)	0(3)	-10(4)
O2	0(5)	100(5)	80(4)	10(3)	10(3)	20(4)
O3	0(5)	80(4)	20(3)	70(3)	-10(3)	20(3)
O4	60(6)	100(4)	130(4)	100(4)	90(3)	30(4)
O5	70(6)	140(5)	20(4)	-20(3)	50(3)	-10(4)
O6	90(6)	50(4)	50(4)	-20(3)	40(5)	-30(4)
O7	200(6)	0(4)	70(4)	0(3)	0(4)	-50(4)
O8	0(5)	70(4)	150(4)	-30(3)	40(3)	-10(4)
O9	0(5)	80(4)	20(3)	60(3)	-30(3)	40(3)
O10	80(5)	90(4)	10(4)	-30(3)	10(3)	40(4)
O11	0(5)	150(5)	60(4)	-80(3)	50(3)	-70(4)
O12	50(6)	40(4)	140(4)	60(3)	-30(3)	30(4)
O13	80(6)	0(4)	50(4)	10(3)	0(3)	-10(3)
O14	110(6)	90(5)	80(4)	90(3)	0(3)	-10(4)
O15	30(6)	80(4)	60(4)	80(3)	40(3)	-50(3)
O16	30(6)	60(4)	100(4)	20(3)	60(3)	70(4)
O17	0(5)	0(4)	100(4)	-80(3)	-40(3)	20(3)
O18	60(6)	0(4)	70(4)	30(3)	10(3)	0(3)
O19	70(6)	0(4)	40(4)	-10(3)	-40(3)	-10(3)
O20	80(6)	50(4)	30(4)	0(5)	-50(3)	20(4)

Tabelle 3.2.2.4 : Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$

In1/Co1-O4	20.1.7(9)	In2/Co2-O6	202.5(7)	In3/Co3-O7	199.8(6)
-O19	203.9(7)	-O14	203.1(9)	-O17	205.6(6)
-O11	206.1(7)	-O5	205.8(8)	-O11	209.4(8)
-O10	207.1.(8)	-O17	210.1(7)	-O1	217.8(8)
-O12	209.9(7)	-O1	210.6(9)	-O15	221.3(8)
-O16	231.9(8)	-O5	212.5(9)	-O4	253.21(8)
O19-In1/Co1-O4	107.2(3)	O14-In2/Co2-O6	102.9(3)	O17-In3/Co3-O7	164.7(4)
O11-In1/Co1-O4	79.6(3)	O5-In2/Co2-O6	95.4(3)	O11-In3/Co3-O7	104.5(3)
O10-In1/Co1-O4	93.6(4)	O17-In2/Co2-O6	85.8(3)	O4-In3/Co3-O7	107.19(2)
O12-In1/Co1-O4	158.3(3)	O1-In2/Co2-O6	89.4(3)	O11-In3/Co3-O17	90.9(3)
O4-In1/Co1-O16	82.6(2)	O5-In2/Co2-O6	164.7(3)	O1-In3/Co3-O17	81.6(3)
O11-In1/Co1-O19	170.4(3)	O5-In2/Co2-O14	93.8(3)	O1-In3/Co3-O11	146.2(3)
O10-In1/Co1-O19	94.1(3)	O17-In2/Co2-O14	169.9(3)	O4-In3/Co3-O11	67.9(2)
O12-In1/Co1-O19	85.8(3)	O1-In2/Co2-O14	92.6(3)	O15-In3/Co3-O1	101.3(3)
Co4 -O20	195.9(8)	Co5-O9	199.8(8)	Co6-O8	206.6(6)
-O19	202.7(7)	-O10	209.1(6)	-O9	209.5(6)
-O18	211.7(8)	-O8	211.3(7)	-O7	213.5(7)
-O15	217.1(8)	-O20	211.7(7)	-O6	214.2(6)
-O16	218.8(8)	-O3	215.1(7)	-O3	220.8(7)
		-O13	217.1(7)	-O2	220.9(6)
O20-Co4-O19	157.3(3)	O10-Co5-O9	102.97(3)	O9-Co6-O8	103.2(3)
O20-Co4-O18	92(3)	O8-Co5-O9	158.07(3)	O9-Co6-O8	157.8(3)
O19-Co4-O18	93.7(3)	O20-Co5-O9	92.85(3)	O10-Co6-O8	97.8(3)
O18-Co4-O18	119.46(3)	O3-Co5-O9	107.76(3)	O9-Co6-O20	93.0(3)
O20-Co4-O21	93.51(3)	O13-Co5-O9	80.3(3)	O10-Co6-O20	73.1(3)
O19-Co4-O15	87.1(3)	O8-Co5-O10	97.7(3)	O8-Co6-O20	86.2(3)
O20-Co4-O15	91.5(2)	O10-Co5-O20	73.14(3)	O9-Co6-O3	100.7(3)
O18-Co4-O15	168.8(3)	O10-Co5-O3	85.1(3)	O10-Co6-O3	84.9(3)
O18-Co4-O16	75.8(3)	O13-Co5-O10	171.7(3)	O8-Co6-O3	88.2(3)
O15-Co4-O16	93.4(3)	O20-Co5-O8	86.3(3)	O20-Co6-O3	156.2(3)
O16-Co4-O14	174.7(3)	O3-Co5-O8	88.2(3)	O9-Co6-O13	80.5(3)
				O10-Co6-O13	171.7(3)
				O8-Co6-O13	79.8(3)
				O20-Co6-O13	114.4(3)
				O3-Co6-O13	87.1(3)
Co7 -O2	198.3(7)	O18-Co7-O2	110.1(3)	O19-Co7-O13	110.2(3)
-O18	202.1(7)	O16-Co7-O2	114.2(3)	O9-Co7-O1	114.8.1(3)
-O13	207.1(8)	O9-Co7-O2	95.3(3)	O13-Co7-O13	74.05(3)
-O12	208.1(8)	O13-Co7-O2	166.6(3)	O9-Co7-O16	111.23(3)
-O16	226.1(8)			O16-Co7-O13	74.78(3)
-O3	239.2(8)			O13-Co7-O9	71.1(3)

As1-O2 169.0(8)	As2-O14 166.9(8)
-O16 170.7(8)	-O17 168.2(8)
-O13 170.6(8)	-O20 169.5(8)
-O9 171.2(7)	-O10 171.3(8)
O2 As1 O13 109.7(4)	O14- As2 - O17 107.1(4)
O2 As1 O16 114.4(4)	O14- As2 - O20 115.9(4)
O13 As1 O16 109.9(4)	O17- As2 - O20 115.1(4)
O2 As1 O9 96.1(4)	O14 - As2 -O10 113.6(4)
O13 As1 O9 114.9(4)	O17 - As2 -O10 110.1(4)
O16 As1 O9 111.4(4)	O20 - As2 -O10 94.7(4)
O2 As1 O13 166.6(3)	
O13 As1 O13 74.4(4)	
O16 As1 O13 74.7(3)	
O9 As1 O13 70.9(3)	

3-O11 169.4(8)	1-O8 169.1(8)
-O19 169.5(7)	-O15 168.7(8)
-O1 170.1(8)	-O18 169.9(7)
-O3 170.6(7)	-O5 170.(7)
O11- As3 - O19 101.0(4)	O15 - As4- O8 109.6(4)
O11 - As3 - O1 113.5(4)	O15- As4 - O5 111.6(4)
O19 - As3 - O1 107.1(4)	O8 - As4 - O5 112.2(4)
O11 - As3 - O3 108.2(4)	O15 - As4 -O18 112.2(4)
O19 - As3 - O3 114.9(3)	O8 - As4 - O18 108.5(4)
O1 -As3 -O3 111.8(4)	O5 - As4- O18 102.7(4)
O11 - As3 -O12 67.8(3)	
O19 - As3 - O12 168.3(3)	
O1 - As3 -O12 75.6(3)	
O3 - As3 -O12 73.4(3)	

5-O4 167.9(7)	
-O12 169.7(8)	
-O7 170.6(7)	
-O6 170.2(7)	
O4 As5 O12 109.0(4)	
O4 As5 O6 113.9(4)	
O12 As5 O6 108.6(4)	
O4 As5 O7 115.9(4)	
O12 As5 O7 114.8(4)	
O6 As5 O7 93.8(4)	

3.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Verbindung $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Drei der sieben Metallpunktlagen werden gemeinsam von In^{3+} und Co^{2+} besetzt (in den nachfolgenden Abbildungen häufig nur mit In1 bis In3 bezeichnet), wobei der In-Anteil zwischen 30 und 40% liegt (Tab.3.2.2.2). Die restlichen vier Punktlagen werden ausschließlich von Co^{2+} besetzt. Die Polyeder um In/Co- und die um die reinen Co-Atome sind in der Struktur deutlich separiert, sie sind aber über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verbunden. Die Abb. 3.2.3.1 zeigt eine Projektion der Struktur in Richtung der a-Achse. Die roten Polyeder gehören zu den In/Co-Punktlagen, die blauen zu den reinen Co-Punktlagen.

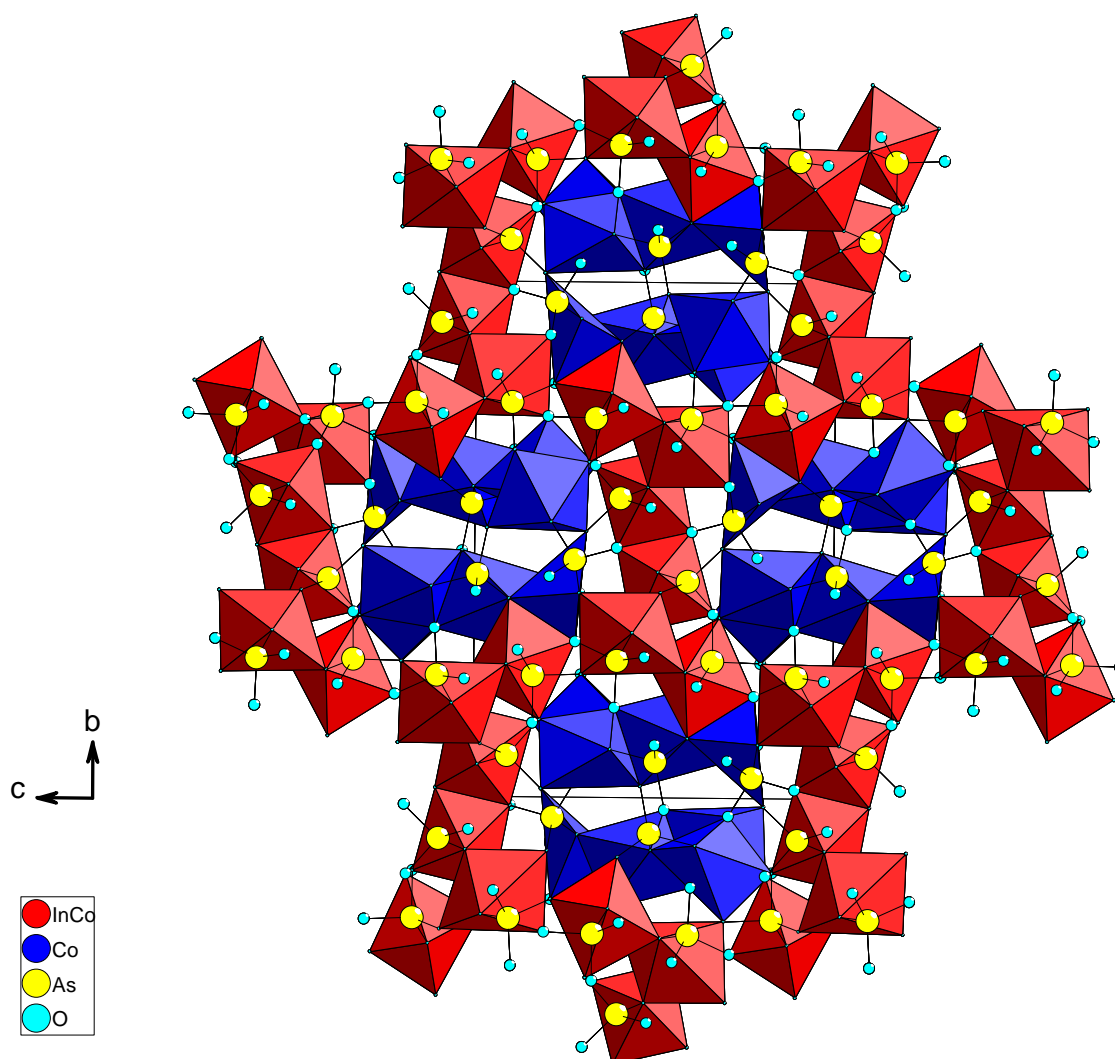


Abb. 3.2.3.1: Projektion der Struktur in Richtung [100]

Letztere sind zu ringförmigen Primär-Strukturelementen verknüpft, aus denen aber, wie im folgenden gezeigt wird, durch Eckenverknüpfung Stränge gebildet werden, die in Projektionsrichtung verlaufen. Von den Polyedern um In/Co (rot) sind jeweils 6 zu einem Kettenstück verknüpft. Diese bilden Stapel in Projektionsrichtung. Jeweils vier dieser Stapel umgeben einen Strang aus Cobalt-Sauerstoff-Polyedern (blau).

Die Abbildungen 3.2.3.2 und 3.2.3.3 zeigen Art und Verknüpfungen der Polyeder genauer. Die Atome der von Indium und Cobalt gemeinsam besetzten Punktlagen (In1 bis In3 in Abb.3.2.3.2) sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei allerdings bei In(1) und In(3) jeweils ein Sauerstoffatom mit 232 bzw. 253 pm wesentlich weiter entfernt ist als die übrigen fünf, die zwischen 202 und 210 pm bei In(1) und zwischen 200 und 221 pm bei In(3) liegen. Der Abstandsbereich für die sechs Nachbarn von In (2) ist 203 bis 213 pm. Jeweils sechs dieser Oktaeder bilden durch skew-Kantenverknüpfung ein Kettenstück. Diese Kettenstücke sind untereinander nicht direkt verbunden, sondern längs [100] gestapelt (Abb.3.2.3.4).

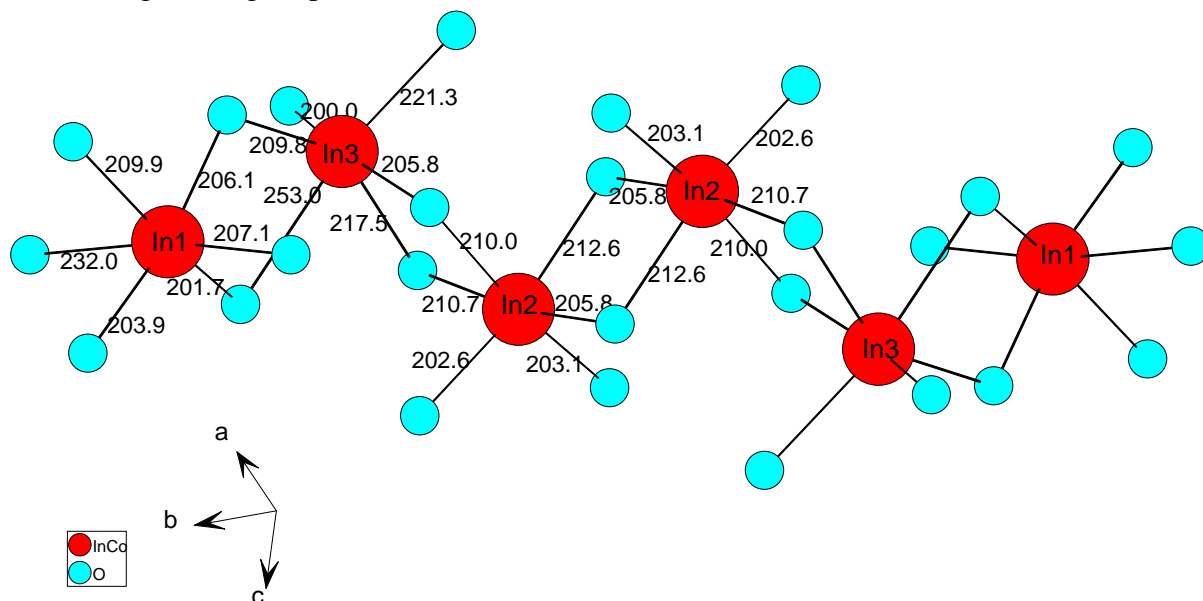


Abb. 3.2.3.2: $(\text{In/Co})_6\text{O}_{26}$ -Kettenstück aus skew-kantenverknüpften Oktaedern (In1 bis In3 bezeichnen die Atome der In/Co-Mischpunktlagen)

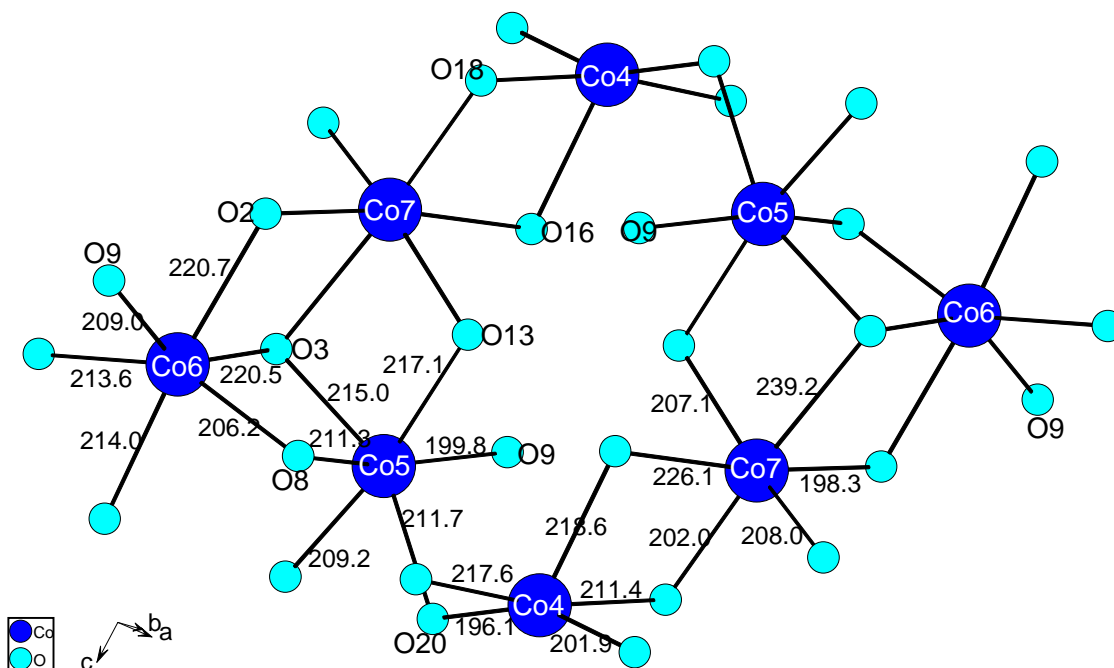


Abb. 3.2.3.3: Ringförmiges $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ -Primär-Bauelement der Co-O Teilstruktur

Auf ihre Verknüpfung mit der Cobalt-Sauerstoff-Teilstruktur wird weiter unten eingegangen (Abb. 3.2.3.9). Ihre Umhüllung mit Arsenat-Gruppen zeigt Abb. 3.2.3.5. Von den Atomen der vier ausschließlich von Cobalt besetzten Punktlagen sind Co(5), Co(6) und Co(7) verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 3.2.3.3). Auch hier tritt bei einem der Oktaeder (um Co(7)) ein Abstand auf, der mit 239 pm deutlich länger ist als die 5 anderen (198 bis 226 pm). Co(4) ist verzerrt quadratisch-pyramidal von fünf Sauerstoffatomen mit Abständen zwischen 196 und 219 pm umgeben.

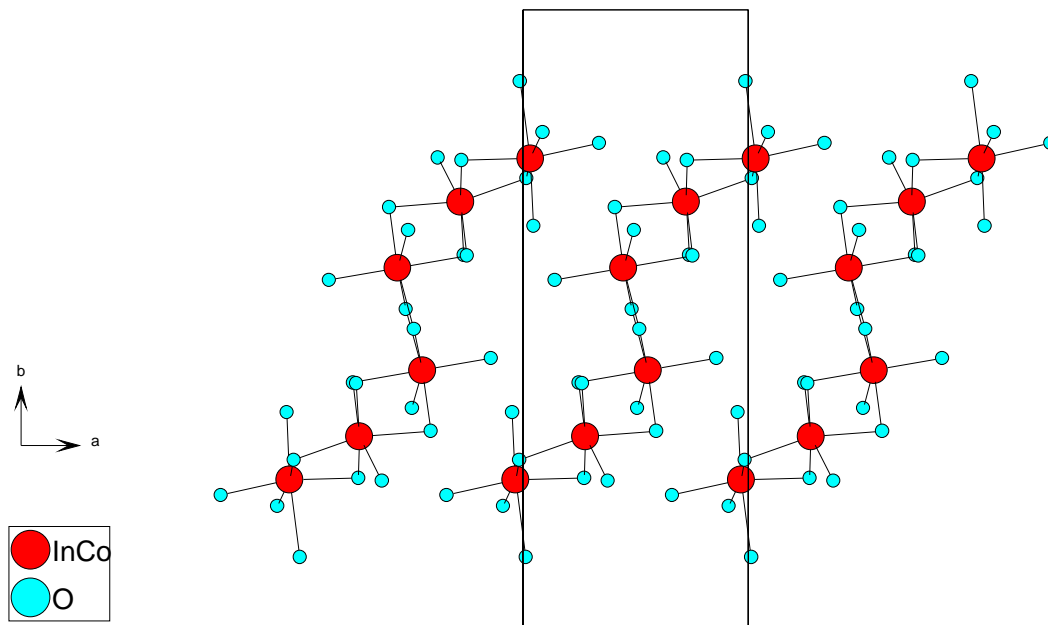


Abb. 3.2.3.4: Stapelung der $(\text{In/Co})_6\text{O}_{26}$ -Kettenstücke in $[001]$ -Richtung

Die Cobalt-Sauerstoff-Polyeder bilden durch Verknüpfung über Kanten und Ecken eine ringförmige $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ Primär-Baugruppe, in der die cis-Kantenverknüpfung der drei Oktaeder um Co(5), Co(6) und Co(7) mit O(3) als allen gemeinsamem Sauerstoffatom besonders auffällt. Sie führt zu einem verzerrten Würfel aus drei Cobalt- und vier Sauerstoffatomen, bei dem eine Ecke fehlt. Der Ring enthält zwei dieser Gruppierungen, verbunden durch zwei quadratische Pyramiden um Co(4) (Abb. 3.2.3.3). Die Co-Co-Abstände in der Baugruppe sind 304.5 pm (Co(5)-Co(6)), 321.7 pm (Co(5)-Co(7)), 334.3 pm (Co(4)-Co(5)), 336.4 pm (Co(4)-Co(7)) und 344.0 pm (Co(6)-Co(7)).

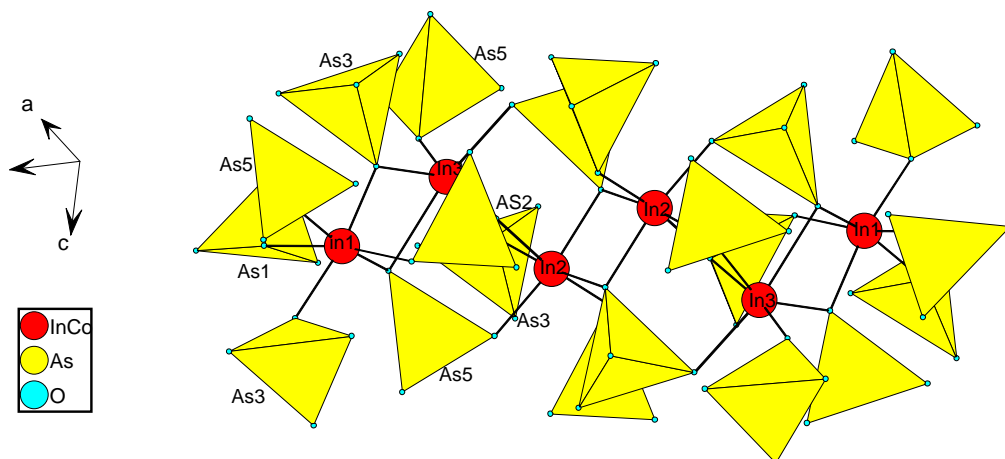


Abb. 3.2.3.5 : Umhüllung der $(\text{In/Co})_6\text{O}_{26}$ -Baueinheit mit AsO_4 -Tetraedern

Die Umhüllung der ringförmigen $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ Primär-Baugruppe mit AsO_4 -Tetraedern zeigt Abb.3.2.3.6.

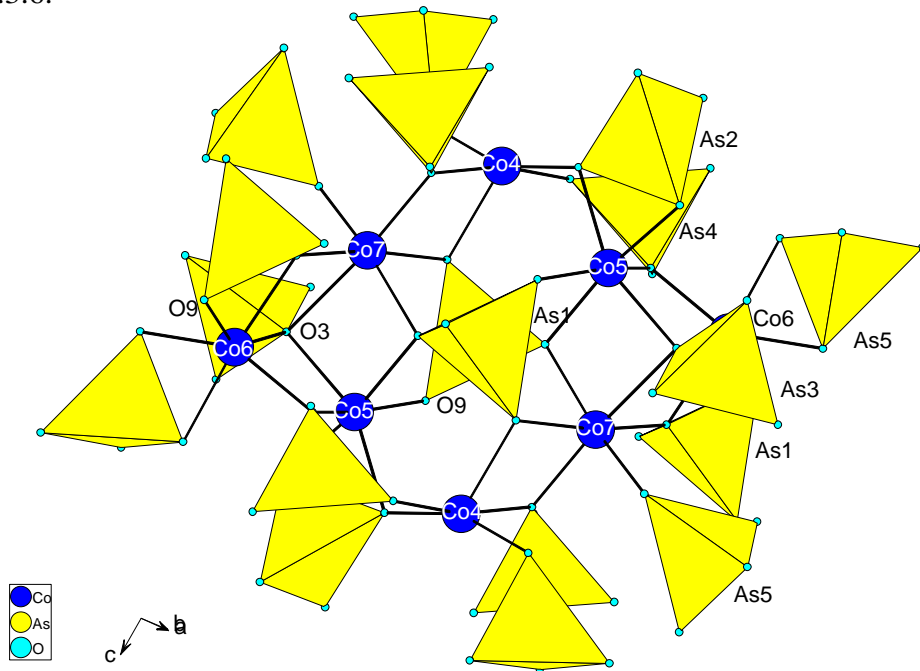


Abb. 3.2.3.6: Umhüllung der ringförmigen $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ Primär-Baugruppe mit AsO_4 -Tetraedern

Ihre Verknüpfung zu einem Sekundär-Bauelement, einem längs $[100]$ verlaufende $[\text{Co}_8\text{O}_{28}]$ - Strang ist in Abb. 3. 2. 3. 7 dargestellt. Sie erfolgt über das gemeinsame Sauerstoffatom O(9) der Oktaeder um Co(5) und Co(6). Abbildung 3. 2. 3. 8 zeigt in perspektivischer Form die Anordnung der Stränge in der Elementarzelle.

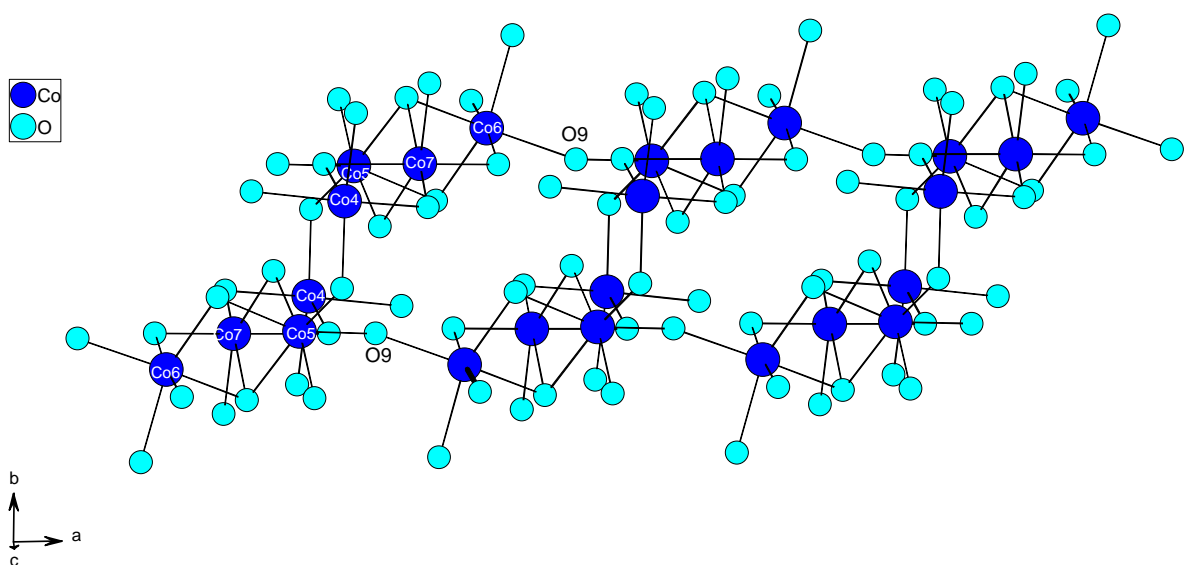


Abb. 3.2.3.7 : Verknüpfung der ringförmigen $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ Baugruppe zu einem $[\text{Co}_8\text{O}_{28}]$ -Strang

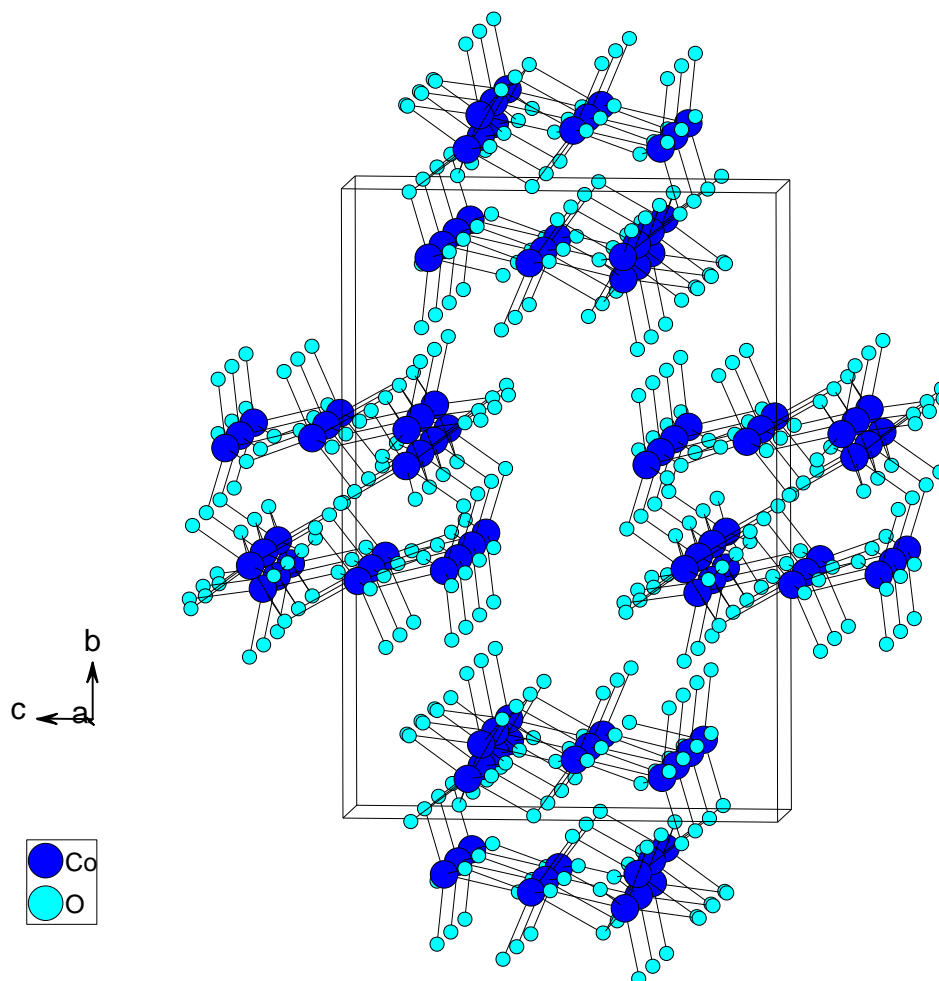


Abb. 3.2.3.8 : Perspektivische Darstellung der Anordnung der Cobalt-Sauerstoff- Polyeder-Stränge

Aus der anfangs in Abb 3.2.3.1 gezeigten Projektion der Gesamtstruktur ist bereits ersichtlich, dass die Co- und die In/Co-Polyeder zu einem komplizierten, dreidimensionalen Netz verbunden sind. Man erkennt auch, dass die in Projektionsrichtung verlaufenden Stränge aus Co-Polyedern jeweils von vier Stapeln aus In/Co-Kettenstücken umgeben sind. In welcher Weise die Verknüpfung dieser beiden Teilstrukturen erfolgt, zeigt die Abb. 3.2.3.9, in der die Umhüllung einer $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ -Primär-Baugruppe durch In/Co-Kettenstücke als Stereozeichnung dargestellt ist.

Darin ist erkennbar, dass die $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ -Baugruppe mit acht Kettenstücken aus In/Co-O-Polyedern verknüpft ist. Die Kettenstücke liegen in Projektionsrichtung - diese ist nur wenig gegen die a-Achse verkippt - paarweise annähernd hintereinander. Zwei Paare sind seitlich an die Co-Baugruppe angelagert, die beiden anderen Paare stoßen nur mit dem Kopfende an. Zur Beschreibung des Verknüpfungsmusters genügt die Betrachtung von vier Ketten, da die anderen vier symmetrieäquivalent sind und auch die Co-Baugruppe zwei symmetrieäquivalente Sätze von Co-Atomen enthält. Wir betrachten den in der Zeichnung links erscheinenden Satz von Co-Atomen (Co(4) bis Co(7)). Kette1 (links vorn) ist an zwei Stellen mit der Co-Baugruppe verbunden, nämlich durch Eckenverknüpfung der Oktaeder um In(2) und Co(6) sowie des Oktaeders um In(3) mit der quadratischen Pyramide um Co(4).

Kette 2 (unten vorn) verknüpft über die gemeinsame Ecke der Oktaeder um Co(6) und In(3). Kette 3 (links hinten) verknüpft über die gemeinsame Ecke der Oktaeder um Co(5) und In(1). Kette 4 (oben vorn) weist eine Kantenverknüpfung zwischen der quadratischen Pyramide um Co(4) und dem Oktaeder um In(1) auf sowie eine Eckenverknüpfung des gleichen Oktaeders um In(1) mit dem Oktaeder um Co(7), das mit der Pyramide um Co(4) kantenverknüpft ist.

Es ist auffällig, dass durch die zuletzt beschriebene Anordnung (Verknüpfung der Polyeder um In(1), Co(4) und Co(7)) wiederum ein verzerrter Würfel entsteht, diesmal aus zwei Co-Atomen, einem In/Co-Atom und vier Sauerstoffatomen, an dem eine Ecke fehlt.

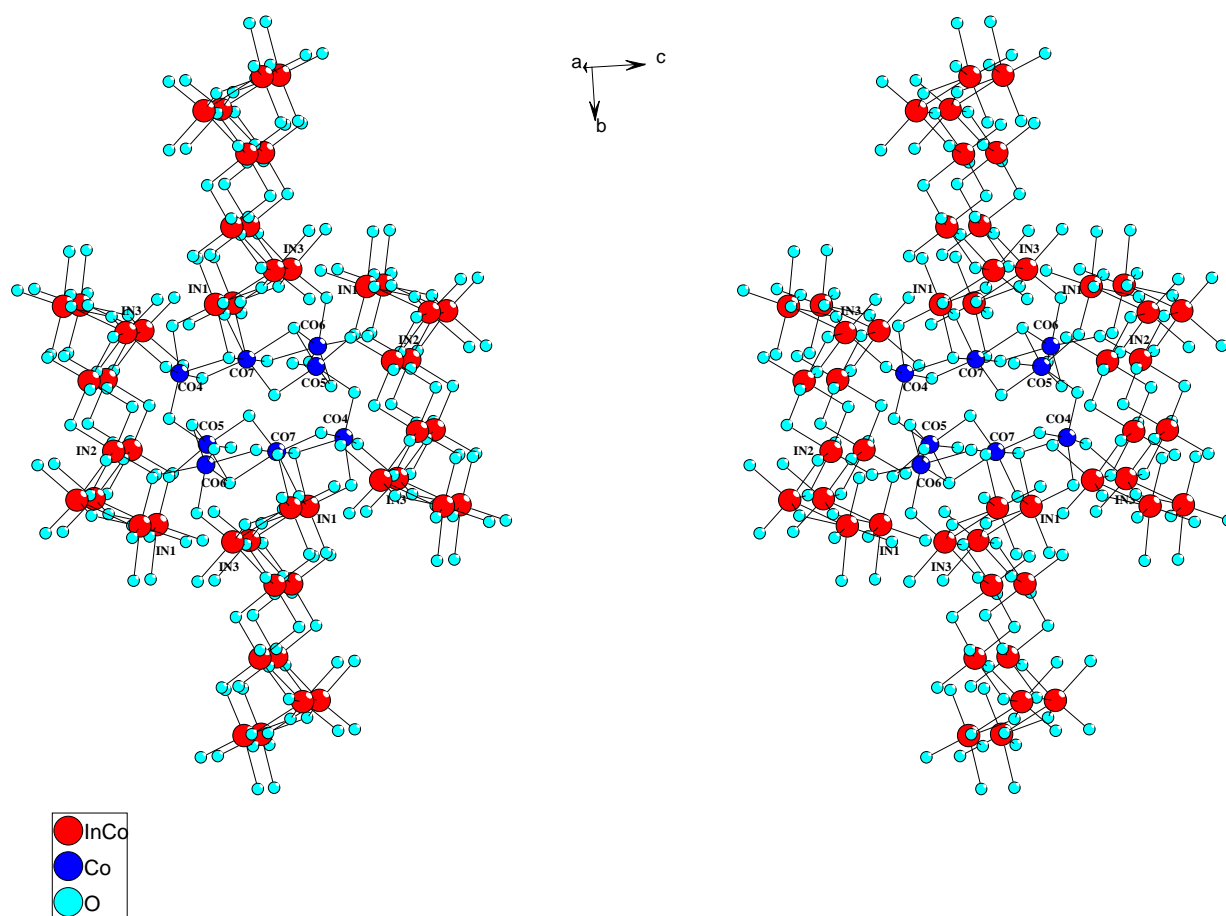


Abb. 3.2.3.9 : Stereozeichnung der Verknüpfung zwischen dem ringförmigen $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ -Bauelement und den $(\text{In/Co})_6\text{O}_{26}$ -Kettenstücken

4 Zwei Phosphate und ein Arsenat des Cobalts mit Thallium

4.1 Synthese und Kristallstrukturen von TlCoPO_4 und TlCoAsO_4

4.1.1 Vorbemerkungen zur Kristallchemie des einwertigen Thalliums in Phosphaten und Arsenaten des Formeltyps $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{XO}_4$

Die Kristallchemie des Tl^+ zeigt auf Grund der gut übereinstimmenden Ionenradien Ähnlichkeit zu der des Kaliums und des Rubidiums (für die Koordinationszahl 6 betragen die effektiven Ionenradien nach Shannon [9]: $\text{Tl}^+=150$ pm, $\text{K}^+=138$ pm, $\text{Rb}=152$ pm). Unterschiede ergeben sich jedoch häufig durch die stereochemische Aktivität des einsamen $6s^2$ -Elektronenpaares der Thallium(I)-Atome [11]. Da das einsame Elektronenpaar zu einer halbkugelförmigen Koordinationssphäre der Thalliumatome führen kann, ist der anionische Teil der Struktur gegenüber einer entsprechenden Kaliumverbindung häufig verzerrt. Die einsamen Elektronenpaare orientieren sich hierbei bevorzugt so, dass sie in die Richtung von Zwischenschichten, Hohlräumen oder Tunneln in der Struktur ausgerichtet sind.

Die Kristallchemie von Verbindungen des Typs $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{XO}_4$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) ist von Moser, Schwunck und Jung in einer Arbeit über TlCuPO_4 und TlCuAsO_4 beschrieben worden [14]. Viele Verbindungen dieses Formeltyps mit großen A^{I} -Kationen ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ oder Tl) und kleinen B^{II} -Kationen ($\text{B} = \text{Be}, \text{Co}$ oder Zn) können strukturell als aufgefüllte Derivate des Tridymit beschrieben werden - α - KCoPO_4 [62], β - NaCoPO_4 [63], RbZnPO_4 [64]. Die großen A^{I} -Kationen befinden sich hierbei in Kanälen des dreidimensionalen Anionengerüsts $[\text{BXO}_4]$, das aus Schichten mit unterschiedlich verknüpften Tetraedersechsringen aufgebaut ist. Die meisten Vertreter dieser Strukturfamilie, die $\text{Tl}(\text{I})$ als Kationen enthalten (TlBeAsO_4 [65], TlBePO_4 [66], TlZnPO_4 [67], TlZnAsO_4 [67]), befolgen dieses Strukturprinzip, wobei die beobachteten Verzerrungen des anionischen Teilgitters auf die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares zurückgeführt werden. Auch die neuen, hier zu beschreibenden Verbindungen TlCoPO_4 und TlCoAsO_4 fügen sich in diese Reihe ein. Sind die B^{II} -Kationen nicht mehr tetraedrisch koordiniert, wie in den Verbindungen mit Ni (TlNiPO_4 [21]) und Cu (TlCuPO_4 [14]), so findet man glimmerartige Schichtstrukturen. Darin sind $[\text{BXO}_4]$ -Schichten aus XO_4 -Tetraedern und NiO_6 -Oktaedern bzw. quadratisch planaren CuO_4 -Gruppen durch reine Tl -Schichten ge-

4.1.2 Herstellung und Untersuchung von $\text{Tl}/\text{Co}/\text{P}$ - und $\text{Tl}/\text{Co}/\text{As}$ -Legierungen

Zur Darstellung von Einkristallen der Verbindungen TlCoPO_4 und TlCoAsO_4 wurden zunächst Legierungen aus den Elementen Thallium, Cobalt und Phosphor bzw. Arsen hergestellt. Die Herstellung der Legierungen erfolgte durch Aufschmelzen der Elementmenge im Verhältnis $\text{Tl}:\text{Co}:\text{P} = 1:2:1$ und $\text{Tl}:\text{Co}:\text{As} = 1:2:1$ in Quarzglasampullen unter Argon bei 1100°C und Abschrecken in Eiswasser.

Abb. 4.1.2.1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen von TlCo_2As und TlCo_2P -Legierungen. In der Aufnahme der As-Legierung (unten) erkennt man Bereiche mit fein strukturierter sowie Hohlräume mit glatterer Oberfläche. EDX-Analysen verschiedener Bereiche unterscheiden sich kaum voneinander und ergaben im Mittel ein Verhältnis $\text{Tl}:\text{Co}:\text{As}$ von $1:6:3$.

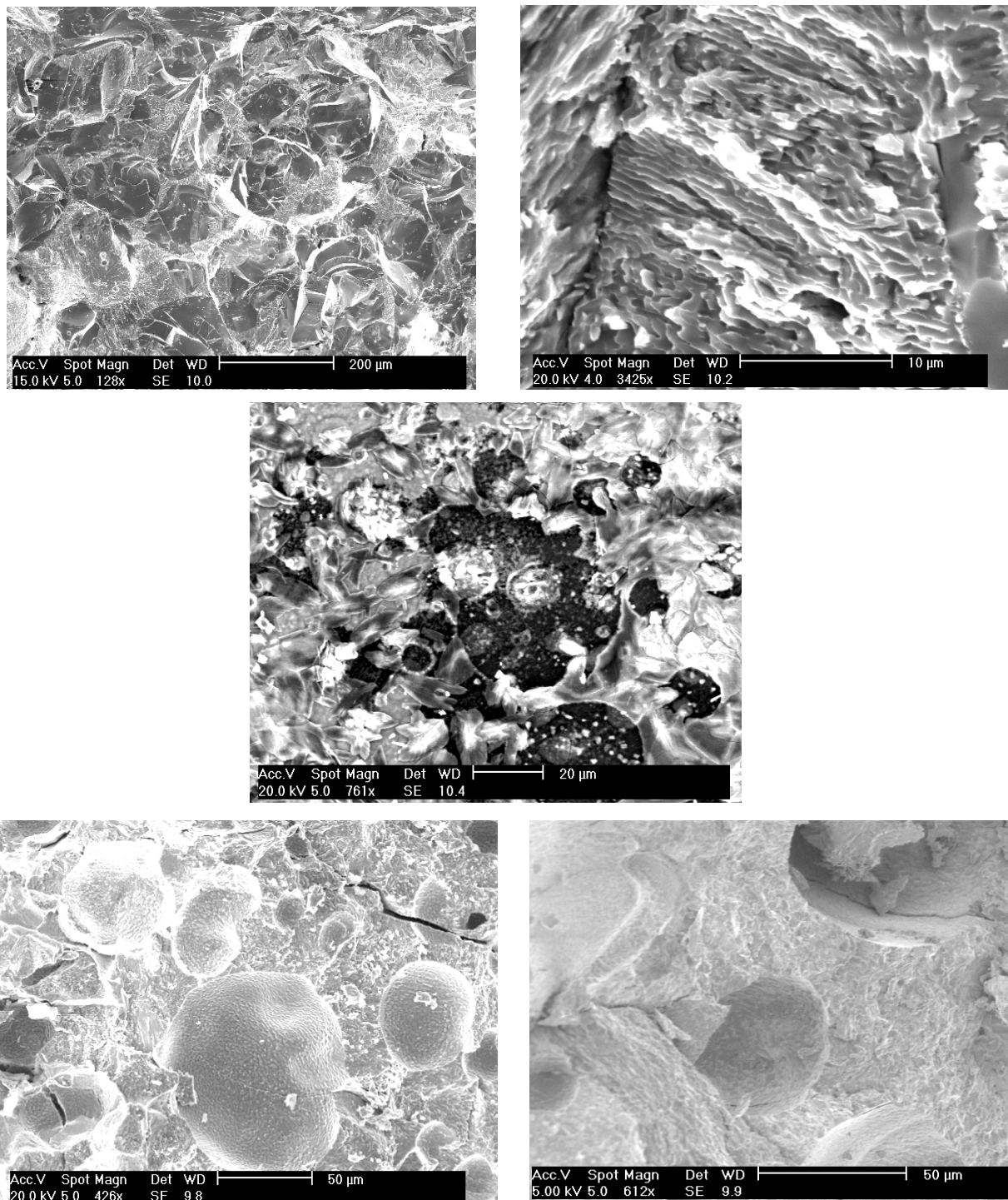


Abb. 4.1.2.1 : REM-Aufnahmen einer heterogenen TiCo_2P -Legierung (oben und Mitte) und einer TiCo_2As -Legierung (unten)

Die Aufnahmen der P-Legierung (oben) zeigen bei geringer Vergrößerung Muschelbruch, wobei Bereiche mit glatter Oberfläche überwiegen, in denen mit der EDX-Analyse kein Thallium sondern die Zusammensetzung CoP gefunden wird. In den matten Bereichen erkennt man bei ca 750-facher Vergrößerung tropfenförmige Einschlüsse, die nach der EDX reich an Thallium sind ($\text{Ti}_4\text{Co}_3\text{P}_3$). Bei sehr starker Vergrößerung zeigen sich außerhalb der Tropfen feinere Strukturen, und die EDX ergibt die Zusammensetzung Co_4P .

4.1.3 Der Verlauf der Oxidation von Ti/Co/As - und Ti/Co/P -Legierungen

Zur Vorbereitung der präparativen Arbeiten wurde der Verlauf der Oxidation einer Ti/Co/As - und einer Ti/Co/P -Legierung in einem trockenen Sauerstoffstrom mit DTA/TG-Messungen untersucht.

Abb. 4.1.3.1 zeigt die DTA/TG-Kurven für die Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung TiCo_2As (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ/\text{min}$). Bereits bei ca. 200°C beginnt eine langsame Oxidation, deren Geschwindigkeit rasch, bei 450°C sogar sprunghaft ansteigt. Zwischen 500 und 700°C ist dann kaum noch eine Gewichtszunahme zu beobachten und oberhalb von 700°C fällt das Gewicht drastisch ab. Vermutlich dampft in diesem Bereich As_2O_3 ab.

Bei den späteren präparativen Arbeiten wurde deshalb der Temperaturbereich zwischen 500°C und 700°C gewählt, wobei allerdings nur bei 700°C brauchbare Einkristalle entstanden. Außerdem wurden Legierungen der Zusammensetzung Ti:Co:As von $1:2:2$, also mit einem hohen Arsen-Gehalt, eingesetzt, um Verlusten durch das Abdampfen von As_2O_3 Rechnung zu tragen.

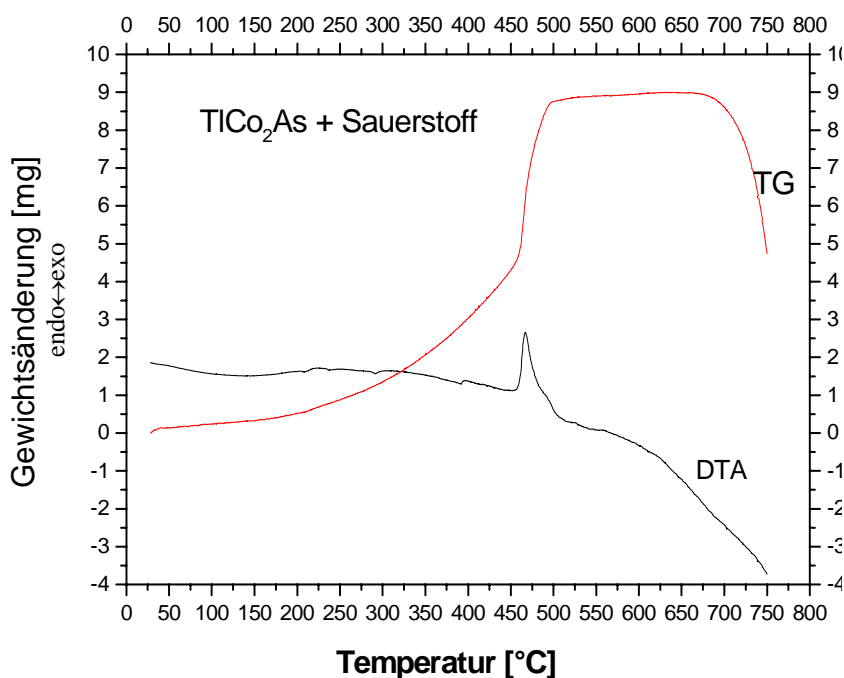


Abb. 4.1.3.1 : DTA/TG-Kurven für die Oxidation von 57.45 mg einer Legierung der Zusammensetzung TiCo_2As im Sauerstoffstrom (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ/\text{min}$)

Abb. 4.1.3.2 zeigt den Verlauf der Oxidation einer TiCo_2P -Legierung in einem trockenen Sauerstoffstrom. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen. Ein erster Gewichtsanstieg erfolgt bei ca. 250°C , verbunden mit einem exothermen Signal in der DTA-Kurve. Dann bleibt das Gewicht bis 500°C nahezu konstant, bis wieder ein steiler Gewichtsanstieg erfolgt, wieder verbunden mit einem exothermen Signal.

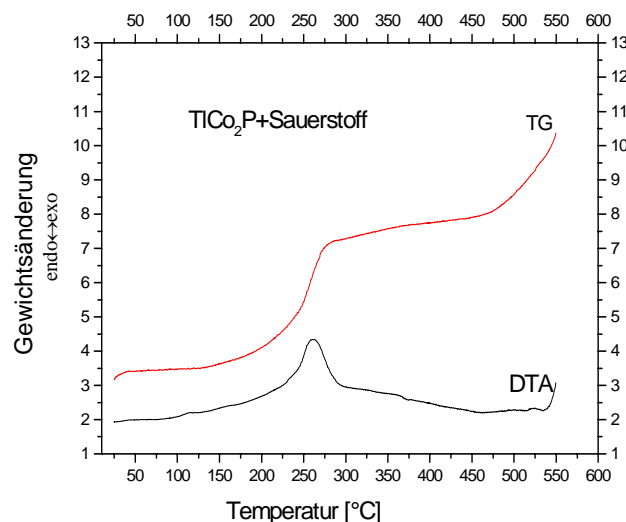


Abb. 4.1.3.2 : DTA / TG-Kurven für die Oxidation von 64.35 mg einer Legierung der Zusammensetzung TiCo_2P im Sauerstoffstrom (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ/\text{min}$)

4.1.4 Darstellung von TiCoPO_4 und TiCoAsO_4 durch Oxidation von Ti/Co/As- bzw. Ti/Co/P Legierungen

Die grob zerkleinerten Legierungen $\text{TiCo}_2\text{As-}$ bzw. TiCo_2P wurden in Korundschißchen in einer Strömungsapparatur im O_2 -Strom mit $50^\circ/\text{h}$ auf 700°C aufgeheizt und für 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde mit $100^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus den Reaktionsprodukten konnten blaue Einkristalle isoliert werden. Ihre Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie ergab ein Verhältnis der Elemente $\text{Ti} : \text{Co} : \text{P}$ von $1.10 : 1 : 2.03$ bzw. $\text{Ti} : \text{Co} : \text{As}$ von $2.06 : 1 : 2.8$.

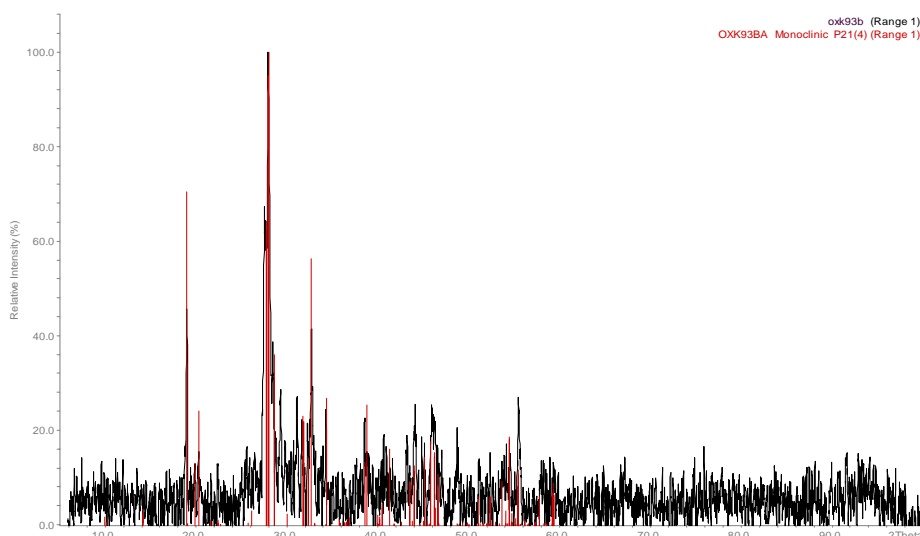


Abb. 4.1.4.1 Röntgen - Pulverdiagramm des Oxidationsprodukts einer TiCo_2P -Legierung ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, $\lambda = 154.05 \text{ pm}$). Rot unterlegt ist das aus der Kristallstruktur berechnete Strichdiagramm der Verbindung TiCoPO_4

Die Abbn. 4.1.4.1 und 4.1.4.2 zeigen Röntgen-Pulverdiagramme der Oxidationsprodukte von TiCo_2P - und TiCo_2As_2 -Legierungen, jeweils in rot unterlegt mit den theoretischen Diagrammen der Verbindungen TiCoPO_4 bzw. TiCoAsO_4 . Die beobachteten sind den theoretischen Diagrammen zwar sehr ähnlich, eine befriedigende Indizierung unter Berücksichtigung der Intensitäten gelang aber nicht.

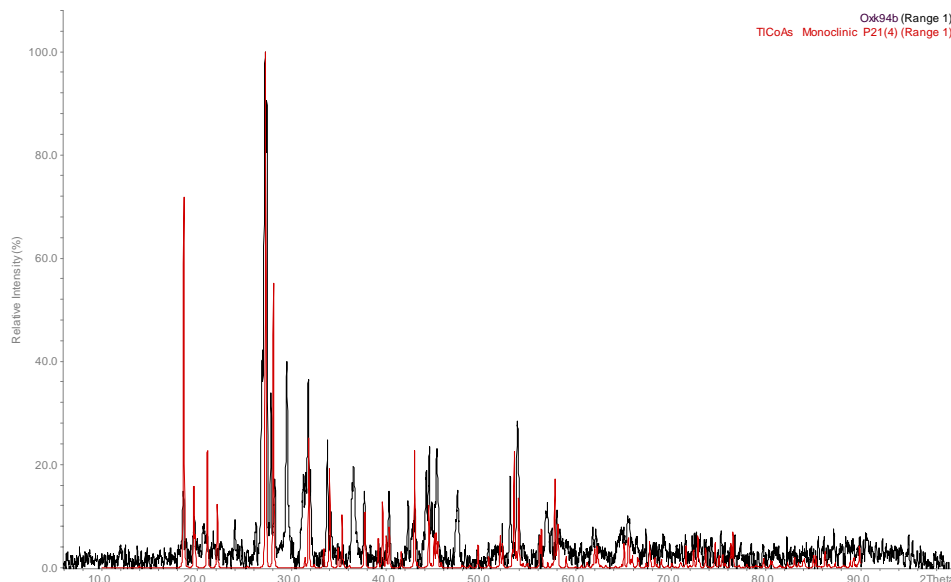


Abb. 4.1.4.2: Röntgen - Pulverdiagramm des Oxidationsprodukts einer TiCo_2As -Legierung ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$, $\lambda = 154.05 \text{ pm}$). Rot unterlegt ist das aus der Kristallstruktur berechnete Diagramm der Verbindung TiCoAsO_4

4.1.5 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten von Einkristallen der Verbindungen TiCoPO_4 und TiCoAsO_4 wurden mit einem Imaging Plate Diffraction System (Fa. Stoe) gemessen. Die Zellbestimmung ergab für beide Kristalle ein monoklines Kristallsystem. Mit der Auslöschungsbedingung $0k0$ nur für $k=2n$ vorhanden, ergab sich für beide Verbindungen das Beugungssymbol $2/m \text{ P}12_11$ dem die Raumgruppen $\text{P}2_1$ (Nr. 4) und $\text{P}2_1/m$ (Nr. 11) zugeordnet sind.

Die Strukturösungen gelangen in der Raumgruppe $\text{P}2_1$ mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS 97 [29]. Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL 97 [30]. Der TiCoPO_4 -Kristall erwies sich als Inversionszwilling mit einem Flack-Parameter von 0.42(5), was bei der abschließenden Verfeinerung berücksichtigt wurde.

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.1.5.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.1.5.2 und 4.1.5.3 zusammengefaßt. In den Tabellen 4.1.5.4 und 4.1.5.5 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

Tabelle 4.1.4.1 : Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die VerbindungenTiCoPO₄ und TiCoAsO₄

	TiCoPO ₄	TiCoAsO ₄
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P12 ₁ 1 (Nr. 4)	P12 ₁ 1 (Nr. 4)
Gitterkonstanten a [pm]	873.33(1)	894.74(1)
b [pm]	547.58(1)	562.14(1)
c [pm]	891.29(2)	901.05(1)
β [°]	90.07(1)	90.77(1)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	426.23(1)	453.16
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 4	Z = 4
Molmasse [g/mol]	358.27	402.4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	5.583	5.896
Kristallfarbe	blau	blau
Kristallabmessungen	0.2 x 0.2 x 0.1	0.3 x 0.2 x 0.3
Absorptionskorrektur	Ψ-scan	Ψ-scan
	Kristallgestaltoptimierung	Kristallgestaltoptimierung
Meßtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Meßbereich [°]	4.18 ≤ 2Θ ≤ 53	4.18 ≤ 2Θ ≤ 54.98
μ (MoK _α) [mm ⁻¹]	41.87	46.28
Indexbereich h _{min} , h _{max}	-10 ≤ h ≤ 10	-13 ≤ h ≤ 12
k _{min} , k _{max}	-7 ≤ k ≤ 7	-8 ≤ k ≤ 8
l _{min} , l _{max}	-11 ≤ l ≤ 11	-13 ≤ l ≤ 11
F(000)	620.0	692
Anzahl der gemessenen Reflexe	5097	4959
Unabhängige Reflexe	1676	2072
Beobachtete Reflexe [I ₀ > 2σ(I)]	1065	1484
R _{int}	0.1417	0.0745
Daten / Restraints / Parameter	1676 / 2 / 128	2072 / 2 / 128
Goodness-of-fit	0.963	0.916
R-Werte [I ₀ > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0851	R ₁ = 0.0401
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1106; wR ₂ = 0.215	R ₁ = 0.0652; wR ₂ = 0.0805
Flack-Parameter	0.42(5)	
Restelektronendichte [e/10 ⁶ pm ³]	4.63/-6.18	1.95/-1.43

Tabelle 4.1.4.2 : Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für TlCoPO_4 und TlCoAsO_4

TlCoPO_4 :

Atom	Wyckoff	x	y	z	Ueq*
Tl1	2a	0.0046(1)	0.3968(2)	0.1932(1)	343(5)
Tl2	2a	0.5029(1)	0.4008(5)	0.3147(1)	425(6)
Co1	2a	0.1748(6)	0.4011(1)	0.5967(4)	303(10)
Co2	2a	0.6719(6)	0.3739(1)	0.9293(5)	279(11)
P1	2a	0.6993(10)	0.8891(2)	0.0688(8)	254(17)
P2	2a	0.8006(10)	0.4083(2)	0.5990(8)	241(17)
O1	2a	0.5387(3)	0.9473(5)	0.9982(2)	330(6)
O2	2a	0.9694(3)	0.3908(6)	0.6724(3)	400(6)
O3	2a	0.7837(4)	0.6859(6)	0.9778(4)	490(9)
O4	2a	0.7923(1)	0.1251(6)	0.0437(4)	550(11)
O5	2a	0.7703(4)	0.6698(5)	0.5559(3)	420(8)
O6	2a	0.7810(4)	0.2425(6)	0.4599(3)	420(8)
O7	2a	0.6911(4)	0.8116(6)	0.2422(3)	460(8)
O8	2a	0.6855(4)	0.3112(5)	0.7156(4)	520(9)

TlCoAsO_4 :

Atom	Wyckoff	x	y	z	Ueq*
Tl1	2a	0.99975(7)	0.4639(1)	0.80877(7)	259(2)
Tl2	2a	0.50053(9)	0.9849(2)	0.3199(9)	323(3)
Co1	2a	0.8217(2)	0.4747(7)	1.3998(3)	173(5)
Co2	2a	0.6684(3)	0.9367(6)	0.9333(3)	199(6)
As1	2a	0.6942(18)	0.4559(5)	1.0649(19)	168(3)
As2	2a	0.8076(16)	0.9746(5)	0.6015(17)	144(3)
O1	2a	0.5280(15)	0.5365(2)	0.9868(16)	290(3)
O2	2a	0.6779(15)	0.8564(2)	0.7230(16)	230(3)
O3	2a	0.7885(18)	0.8152(3)	0.4428(14)	250(3)
O4	2a	0.7842(16)	0.2375(3)	0.9707(20)	260(3)
O5	2a	0.9793(14)	0.9511(5)	0.6824(16)	320(3)
O6	2a	0.7948(15)	0.7079(3)	1.0481(19)	220(3)
O7	2a	0.7714(18)	0.2599(4)	0.5633(17)	300(4)
O8	2a	0.6805(17)	0.3734(3)	1.2448(16)	330(4)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{22} + 1/\sin^2\beta (U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

Tabelle 4.1.4.3 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] für TlCoPO_4 und TlCoAsO_4 TlCoPO_4 :

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	324(9)	269(7)	438(7)	43(9)	14(5)	17(10)
Tl2	359(10)	409(10)	507(8)	175(11)	-25(6)	9(12)
Co1	330(3)	190(2)	390(2)	10(2)	0(16)	-20(3)
Co2	240(3)	190(3)	410(2)	20(2)	-160(16)	0(2)
P1	280(5)	170(4)	310(3)	-100(5)	-10(3)	70(6)
P2	230(5)	210(4)	280(4)	10(5)	10(3)	100(5)
O1	170(15)	320(16)	500(12)	-80(12)	0(9)	-100(11)
O2	520(17)	280(13)	390(11)	250(15)	-70(10)	-110(18)
O3	280(20)	280(15)	900(24)	-320(16)	-140(17)	210(14)
O4	510(27)	320(15)	830(14)	-220(16)	-200(18)	300(16)
O5	720(13)	250(14)	300(12)	30(11)	110(13)	140(14)
O6	390(12)	410(17)	480(15)	-270(13)	-170(12)	100(14)
O7	360(20)	580(20)	440(14)	30(13)	-10(12)	-10(16)
O8	280(21)	270(14)	1000(23)	0(15)	140(16)	-310(14)

 TlCoAsO_4 :

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	242(4)	226(4)	308(4)	50(5)	30(3)	21(5)
Tl2	269(4)	352(7)	347(4)	127(6)	16(3)	18(5)
Co1	175(10)	139(10)	207(10)	11(16)	30(8)	12(15)
Co2	214(11)	169(15)	216(11)	1(11)	48(9)	23(11)
As1	176(7)	126(8)	202(8)	70(10)	15(6)	-9(10)
As2	140(7)	132(7)	163(7)	9(12)	36(5)	17(10)
O1	240(7)	250(7)	360(8)	110(6)	20(6)	-30(5)
O2	240(7)	240(6)	220(7)	0(5)	10(5)	-120(5)
O3	450(8)	210(6)	100(6)	-50(5)	-10(6)	20(6)
O4	140(7)	210(6)	420(10)	-60(6)	-70(7)	-50(5)
O5	300(7)	360(7)	310(6)	40(10)	60(5)	60(9)
O6	140(7)	140(5)	370(9)	40(6)	-120(6)	20(5)
O7	360(9)	300(7)	240(7)	130(6)	40(6)	240(7)
O8	290(7)	500(9)	200(7)	-110(6)	-100(6)	-170(6)

Tabelle 4.2.4.4 : Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für TlCoPO_4

Tl1 - O3 266.5(4)	Tl2 -O8 278.7(3)
-O4 272.1(4)	-O1 282.3(3)
-O2 296.7(3)	-O7 286.6(3)
-O2 302.7(3)	-O6 289.0(3)
-O4 302.7(4)	-O5 292.6(3)
O3- Tl1- O4 86.9(10)	O8- Tl2- O1 76.0(9)
O3- Tl1- O2 125.6(8)	O8- Tl2- O7 71.2(11)
O4- Tl1- O2 138.4(8)	O1- Tl2- O7 77.6(8)
O3- Tl1- O2 76.9(7)	O8- Tl2- O6 140.9(10)
O4- Tl1- O2 75.1(9)	O1- Tl2- O6 125.6(8)
O2- Tl1- O2 132.0(7)	O7- Tl2- O6 81.7(10)
O3- Tl1- O4 51.5(9)	O8- Tl2- O5 85.4(10)
O4- Tl1- O4 106.4(8)	O1- Tl2- O5 108.6(8)
O2- Tl1- O4 82.0(9)	O7- Tl2- O5 153.8(9)
O2- Tl1- O4 127.6(9)	O6- Tl2- O5 111.8(9)
Co1 - O7 191.3(3)	Co2 -O8 193.1(4)
- O2 191.6(3)	-O1 199.6(3)
- O5 194.2(3)	-O4 200.3(3)
- O6 197.8(3)	-O3 200.6(3)
	O8- Co2-O1 113.8(14)
	O8- Co2-O4 110.7(15)
	O1- Co2-O4 116.9(15)
O7- Co1 -O2 107.4(12)	O8- Co2-O3 109.9(14)
O7 -Co1 -O5 101.8(13)	O1- Co2-O3 102.8(13)
O2- Co1 -O5 118.0(14)	O4-Co2-O3 101.5(15)
O7 -Co1 -O6 108.4(14)	O8- Co2-O1 95.3(9)
O2 -Co1 -O6 107.7(15)	O1- Co2-O1 72.4(6)
O5 -Co1 -O6 112.9(13)	O4- Co2-O1 61.0(14)
	O3- Co2-O1 153.6(13)
P1 - O4 155.3(4)	P2 -O5 149.6(3)
-O1 155.6(3)	-O6 153.3(3)
-O3 157.9(3)	-O8 155.7(3)
-O7 160.1(3)	-O2 161.2(3)
O4- P1- O1 104.3(17)	O5- P2 - O6 109.7(18)
O4- P1- O3 105.7(19)	O5- P2 - O8 111.3(18)
O1- P1- O3 111.5(16)	O6- P2 - O8 105.1(19)
O4- P1- O7 112.1(19)	O5- P2 - O2 109.3(20)
O1- P1- O7 113.8(17)	O6-P2 - O2 113.2(17)
O3- P1- O7 109.1(20)	O8- P2 - O2 108.2(17)

Tabelle 4.1.4.5 : Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für TlCoAsO_4

Tl1 -O6 264.5(14)	Tl2 -O2 270.7(13)
-O4' 276.0(15)	-O1 278.6(16)
-O5 297.2(18)	-O8 280.1(15)
-O5' 307.3(14)	-O7 293.4(14)
-O5 310.1(19)	-O3 297.4(15)
-O7 316.2(15)	
-O4 316.2(15)	O2 -Tl2- O1 74.4(4)
O6 -Tl1 -O4 89.0(4)	O2 -Tl2 -O8 71.7(5)
O6 -Tl1 -O5 136.7(4)	O1 -Tl2 -O8 73.7(4)
O4 -Tl1 -O5 125.6(4)	O2 -Tl2 -O7 84.6(4)
O6 -Tl1 -O3 77.7(4)	O1 -Tl2 -O7 110.0(4)
O4 -Tl1 -O3 134.7(4)	O8 -Tl2 -O7 154.3(5)
O5 -Tl1 -O3 90.6(4)	O2 -Tl2 -O3 145.5(4)
O6 -Tl1 -O5 73.7(4)	O1 -Tl2 -O3 117.9(4)
O5 -Tl1 -O5 135.3(5)	O8 -Tl2 -O3 80.9(4)
O3 -Tl1 -O5 60.8(3)	O7 -Tl2 -O3 116.5(4)
Co1 -O8 195.9(14)	Co2 -O2 194.1(15)
-O3 196.2(14)	-O1 197.9(13)
-O5 196.5(12)	-O4 198.9(14)
-O7 197.3(14)	-O6 199.1(14)
	O2 -Co2- O1 117.8(7)
O8 -Co1-O3 109.4(7)	O2 -Co2- O4 108.2(7)
O8 -Co1- O5 107.6(6)	O1 -Co2- O4 98.6(6)
O3- Co1- O5 105.5(7)	O2 -Co2 -O6 109.9(7)
O8- Co1- O7 101.3(7)	O1 -Co2- O6 119.3(7)
O3- Co1- O7 114.7(6)	O4- Co2- O6 100.0(6)
O5- Co1- O7 118.0(7)	O2 -Co2- O1 91.7(5)
	O1 -Co2- O1 74.9(3)
	O4- Co2- O1 159.7(6)
	O6- Co2- O1 68.1(5)
As1 -O4 169.2(15)	As2 -O7 166.5(14)
-O8 169.3(15)	-O5 167.7(14)
-O6 169.9(13)	-O3 169.7(13)
-O1 171.1(14)	-O2 170.9(13)
O4- As1- O8 109.0(8)	O7- As2- O5 110.2(9)
O4- As1- O6 108.2(7)	O7 -As2 -O3 108.7(7)
O8- As1- O6 111.3(8)	O5- As2- O3 113.2(8)
O4- As1- O1 113.4(8)	O7- As2- O2 109.5(7)
O8 -As1- O1 112.8(7)	O5- As2- O2 107.8(7)
O6 -As1- O1 102.0(6)	O3- As2- O2 107.3(7)

4.1.5 Strukturbeschreibung und Diskussion

TlCoPO_4 und TlCoAsO_4 kristallisieren isotyp zu TlZnPO_4 und TlZnAsO_4 [67]. Die Struktur wird in der Literatur als aufgefüllte Variante des Tridymit-Typs beschrieben. Sie ist eng verwandt mit den Strukturen von Alumosilicaten $\text{A}[\text{AlSiO}_4]$, die von Liebau [70] systematisiert wurden. Danach enthalten die Strukturen von Verbindungen wie NaAlSiO_4 , KAlSiO_4 , RbAlSiO_4 und CsAlSiO_4 Zweierschichten aus $[\text{AlO}_4]$ - und $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern. Die Tetraeder sind in diesen Schichten in Sechsringen angeordnet. Ihre freien Ecken weisen zur Hälfte nach der einen und zur Hälfte nach der anderen Seite der Schicht und bewirken die Verknüpfung mit den benachbarten Schichten zu einem dreidimensionalen Gerüst, das Kanäle enthält, in denen sich die A-Atome befinden.

Wie die aus der Monographie von Liebau [70] entnommene, stark schematisierende Abb. 4.1.5.1 zeigt, unterscheiden sich die Strukturen in der Anordnung der Tetraeder mit nach oben (U=up) bzw. unten (D=down) gerichteten freien Ecken.

Bei den Alumosilicaten werden von Liebau 5 Varianten unterschieden:

- a) UDUDUD = Tridymit-Typ
- b) UUUDDD = Icmm-Typ
- c) UUDUUD = Immm-Typ
- d) UDUDUD+UUDDUD+DDUUDU = Beryllonit-Typ
- e) UUUDDD+UUDUDD+UUDDUD = Kaliophylit-Typ

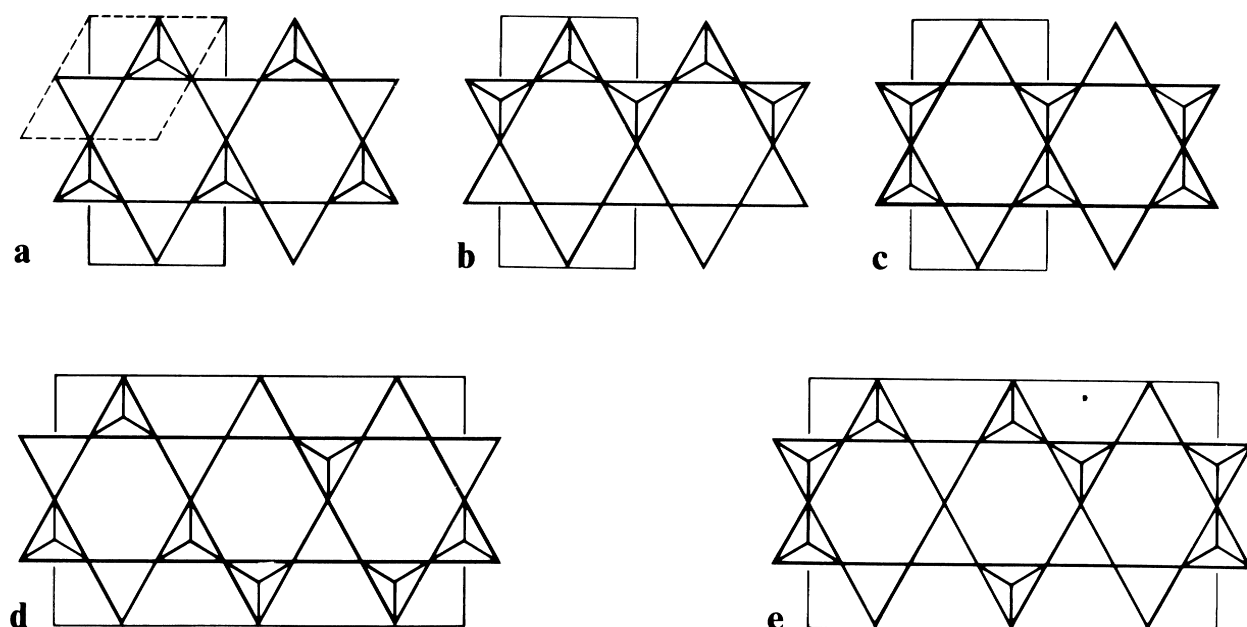


Abb. 4.1.5.1 Alumosilicat -Varianten $\text{A}[\text{AlSiO}_4]$ nach Liebau [70]

Die Struktur ist am Beispiel von TlCoAsO_4 in Abb. 4.1.5.2 als Projektion entlang $[100]$ gezeigt. Die blauen Tetraeder sind mit Co, die gelben mit As besetzt. Man erkennt die UUUDDD-Anordnung der Tetraeder in den Sechsringen. Damit ist TlCoAsO_4 den Icmm -Typ zuzuordnen. Dieser Typ wird häufig mit orthorhombischer Symmetrie aber auch, wie hier, als monokline Variante gefunden. In den von den Tetraeder-Sechsringen gebildeten Kanälen befinden sich die Thalliumatome.

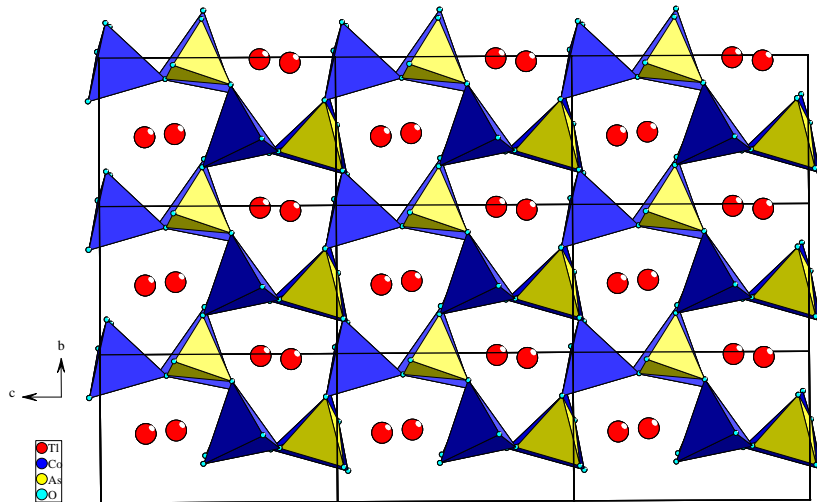


Abb. 4.1.5.2: Projektion der Struktur von TlCoAsO_4 in Richtung $[100]$

Abb. 4.1.5.3 zeigt eine Projektion der Struktur annähernd in $[010]$ -Richtung. Sie verdeutlicht die Verknüpfung der oben beschriebenen, parallel zur (100) -Ebene verlaufenden Schichten zu einem dreidimensionalen Verband. Sie zeigt weiterhin, dass nicht nur in a -, sondern auch in b -Richtung Kanäle verlaufen, in denen sich die Thalliumatome befinden. In den Kanälen in a -Richtung liegen Zick-Zack-Ketten aus einander abwechselnden $\text{Tl}(1)$ und $\text{Tl}(2)$ -Atomen vor. In der Projektion entlang der b -Achse erkennt man Kanäle mit ovalem Querschnitt und solche mit „runderem“ Querschnitt, der in beiden Fällen von acht Tetraedern gebildet wird. Erstere enthalten nur $\text{Tl}(2)$ -, letztere nur $\text{Tl}(1)$ -Atome.

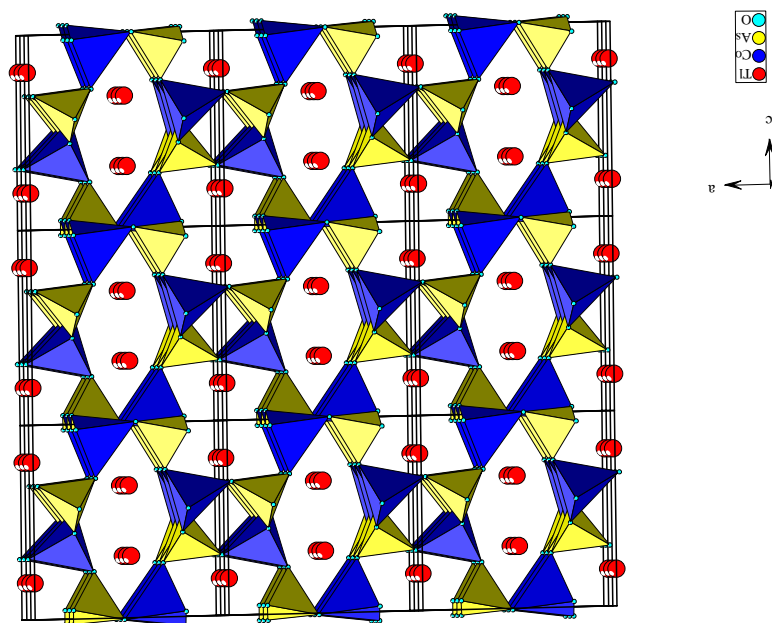


Abb. 4.1.5.3: Projektion der Struktur von TlCoAsO_4 annähernd in Richtung $[010]$

In Abbildung 4.1.5.4 sind die Umgebungen der zwei kristallographisch unterschiedlichen Cobalt- und Arsenatome dargestellt. Die Koordinationssphären von Cobalt und Arsen sind tetraedrisch. Jedes CoO_4 -Tetraeder ist mit vier AsO_4 -Tetraedern eckenverknüpft und umgekehrt.

Die Co-O Abstände liegen im Bereich zwischen 197.0 und 198.6 pm für Co(1), und von 197.2 bis 199.3 pm für Co(2). In den Arsenatgruppen findet man Abstände für As(1) von 168.7 bis 170.4 pm und für As(2) von 166.9 bis 171.9 pm.

Die entsprechenden Werte für das Phosphat sind 191.3 bis 194.9 pm für Co(1) und 194.4 bis 201.2 pm für Co(2) bzw. 152.2 bis 160.0 pm für P(1) und 149.9 bis 162.2 pm für P(2).

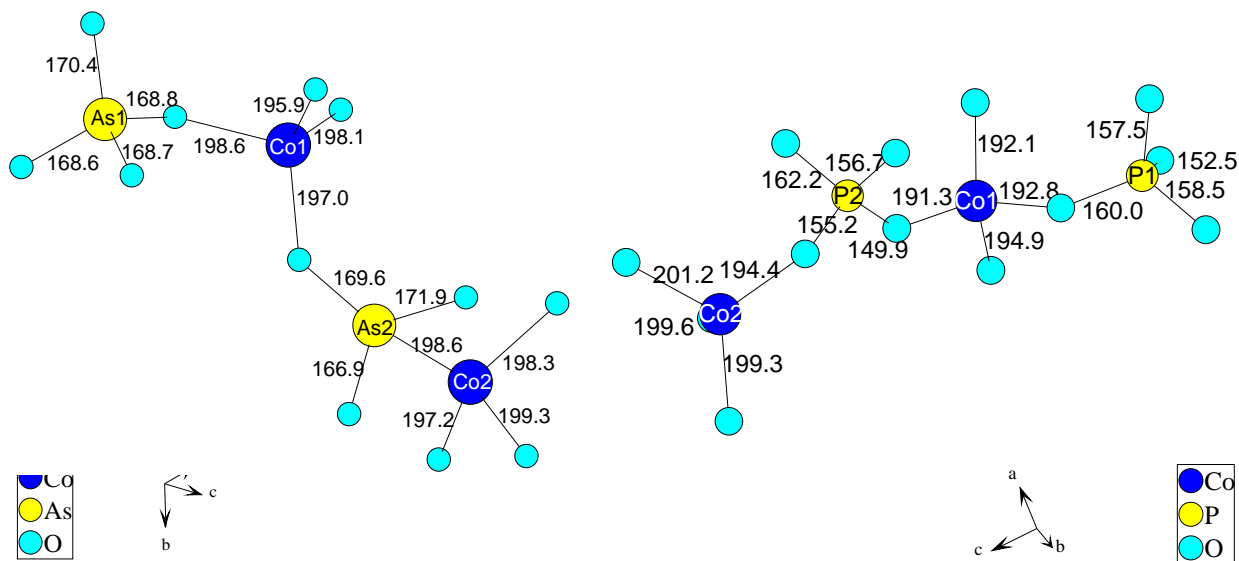


Abb. 4.1.5.4 : Verknüpfung der Arsenat- bzw. Phosphat-Tetraeder

Die Umgebungen der Thalliumatome sind in Abb. 4.1.5.5 dargestellt. Sie sind sehr unregelmäßig, lassen aber nicht eindeutig auf stereochemische Aktivität der freien Elektronenpaare schließen.

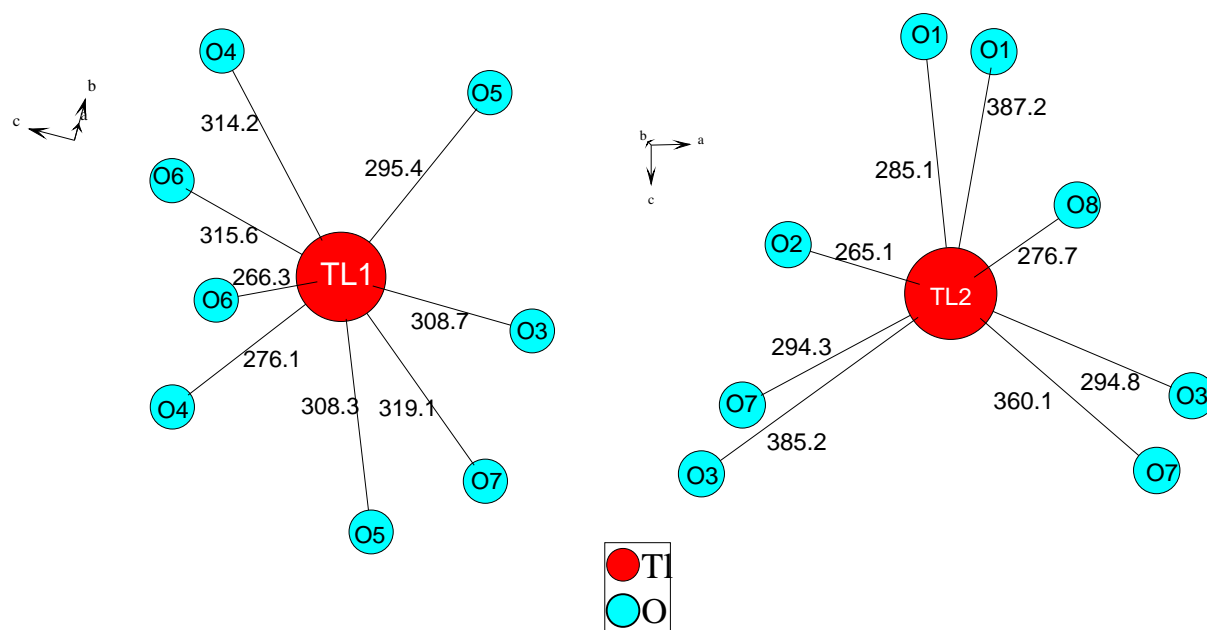


Abb. 4.1.5.5: Sauerstoffumgebungen der Thallium-Atome in TlCoAsO_4

4.2 Das Thallium(I)-cobalt(II)-metaphosphat $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$

4.2.1 Vorbemerkungen

$\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$ ist bereits im Jahre 1970 von Rakotomanahina-Rolaisoa [69] beschrieben worden. Aufgrund von Symmetrie und Gitterkonstanten wurde Isotypie mit der Struktur von $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ [68] angenommen, eine Strukturbestimmung wurde aber nicht vorgenommen. Mit der jetzt durchgeführten Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall konnte die Isotypie mit $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ bestätigt werden.

4.2.2 Darstellung von Einkristallen

Zur Darstellung von $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$ wurde zunächst eine Legierung aus den Elementen Thallium, Cobalt und Phosphor hergestellt. Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Tl/Co/P-Legierungen und zu Oxidationsversuchen in der DTA/TG-Apparatur s. Kapitel 4.1.

Die Herstellung der Legierung erfolgte durch Aufschmelzen des Elementgemenges im Verhältnis von $\text{Tl}:\text{Co}:\text{P} = 3:1:2$ in einer Quarzglasampulle unter Argon bei 1000°C und Abschrecken in Eiswasser. Die unzerkleinerte Legierung wurde in einem Korundschiffchen in einer Strömungsapparatur im O_2 -Strom im Verlaufe von 13 Stunden auf 600°C aufgeheizt und für 72 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde mit $60^\circ/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ein aus dem Reaktionsprodukt isolierter, gelber Einkristall wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Dabei ergab sich ein Verhältnis von $\text{Tl}:\text{Co}:\text{P} = 1:1:2$.

4.2.3 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten eines Einkristalls der Verbindung $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$ wurden mit einem Imaging-Plate-Diffraction-System (Fa. Stoe) gemessen. Die Zellbestimmung ergab ein orthorhombisches Kristallsystem. Mit den Auslöschungsbedingungen $0kl$ nur mit $k=2n$ und $h0l$ nur mit $l=2n$ vorhanden ergibt sich das Beugungssymbol $mmm\text{Pbc}$ -, dem die Raumgruppen $\text{Pbc}2_1$ (Nr. 29) und Pbcm (Nr. 57) zugeordnet sind.

Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden in Programm SHELXS97 [29] in der Raumgruppe Pbcm (Nr. 57). Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL97 [30]. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.2.3.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabelle 4.2.3.2 und 4.2.3.3 zusammengefasst. In Tabelle 4.2.3.4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

Tabelle 4.2.3.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von $\text{TiCo}(\text{PO}_3)_3$

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcm (Nr. 57)
Gitterkonstanten a [pm]	514.91(9)
b [pm]	1193.7(1)
c [pm]	1306.0(2)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	802.7(5)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Molmasse [g/mol]	500.21
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	4.139
Kristallfarbe	gelb
Kristallabmessungen [mm^3]	0.1 x 0.02 x 0.2
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich [$^\circ$]	$6.24 \leq 2\Theta \leq 54.98$
μ (MoKa) [mm^{-1}]	22.7
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-6 \leq h \leq 6$
k_{\min}, k_{\max}	$-14 \leq k \leq 15$
l_{\min}, l_{\max}	$-17 \leq l \leq 17$
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
	Kristallgestaltoptimierung
F[000]	900.0
Anzahl der gemessenen Reflexe	6839
Unabhängige Reflexe	964
Beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	663
R_{int}	0.1361
Daten / Restraints / Parameter	964 / 0 / 70
Goodness-of-fit	0.942
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0397$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0666, wR_2 = 0.0965$
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	1.833/-2.310

Tabelle 4.2.3.2: Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} [pm^2] für $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Tl	4d	0.4265(2)	0.6420(1)	0.25(0)	398(3)
Co	4b	0.5	0.5	0.5	107(4)
P1	8e	0.0131(4)	0.5841(2)	0.6351(2)	81(5)
P2	4c	0.2478(6)	0.25	0.5	101(5)
O1	8e	0.3959(13)	0.3416(5)	0.5484(5)	165(14)
O2	8e	0.0558(19)	0.3810(8)	0.25	190(2)
O3	4d	0.2966(12)	0.5621(6)	0.6280(4)	140(14)
O4	8e	0.1732(12)	0.5036(6)	0.3997(5)	156(14)
O5	8e	0.0484(14)	0.2980(5)	0.4173(4)	156(14)

$$U_{eq} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

Tabelle 4.2.3.3: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [10^{-4}pm^2] für $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl	571(5)	461(4)	162(3)	0	0	-237(4)
Co	133(8)	100(8)	84(7)	10(6)	-30(6)	-1(7)
P1	102(12)	93(1)	47(9)	-5(8)	-6(8)	12(10)
P2	164(17)	94(15)	44(13)	8(12)	0	0
O1	260(4)	90(3)	140(3)	30(2)	70(3)	-110(3)
O2	220(6)	280(6)	80(3)	0	0	140(4)
O3	140(4)	180(4)	90(3)	-80(3)	30(2)	-60(3)
O4	150(3)	140(3)	180(3)	-30(3)	-30(2)	-20(3)
O5	240(4)	70(3)	150(3)	60(3)	-80(3)	-50(3)

Tabelle 4.2.3.4 : Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$] für $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$

Tl -O1x2	279.4(6)	Co -O5x2	206.5(6)	P1 -O3	159.6(6)	P2 -O5x2	147.5(6)
-O4x2	287.2(6)	-O3x2	210.7(6)	-O4	149.5(6)	-O1x2	159.6(6)
		-O4x2	213.3(6)	-O2	149.4(6)		
				-O1	159.6(4)		
O1-Tl-O1	140.9(3)	O1-Co-O1	180.0(1)	O3-P1-O4	119.3(4)	O1-P2-O1	117.7(6)
O1-Tl-O4	146.11(18)	O1-Co-O3	87.2(3)	O3-P1-O5	108.9(4)	O1-P2-O5x2	110.9(2)
O1-Tl-O4x2	63.11(18)	O3-Co-O1	92.8(3)	O5-P1-O4	111.2(4)	O1-P2-O5x2	108.0(3)
O4-Tl-O4	85.8(2)	O4-Co-O1	90.1(2)	O3-P1-O2	108.8(4)	O5-P2-O5	99.9(5)
		O4-Co-O1	89.9(2)	O5-P1-O2	97.4(4)		

4.2.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Verbindung $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbcm (Nr. 57). Durch die Strukturuntersuchung konnte die von Rakotomahanina-Rolasoisoa [69] im Jahre 1970 erfolgte Zuordnung zum $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ -Typ [68] bestätigt werden.

Die gesamte Struktur ist ein dreidimensionales Netzwerk aus CoO_6 -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern. Die Thallium-Atome sind in Kanäle eingelagert, die in Richtung $[100]$ verlaufen (Abb. 4.2.4.1).

Die miteinander eckenverknüpften PO_4 -Tetraeder bilden wellenförmige, in Richtung $[001]$ verlaufende Ketten, die nach der Nomenklatur von Liebau [70] als Sechser-Einfachketten zu bezeichnen sind.

Die CoO_6 -Oktaeder liegen voneinander isoliert vor, sind aber allseits über Ecken mit PO_4 -Tetraedern verknüpft (Abb. 4.1.4.2). Dabei verknüpfen die äquatorialen Sauerstoffatome des CoO_6 -Oktaeders mit $\text{P}(1)\text{O}_4$ -Tetraedern und verbinden in Richtung $[100]$ zwei parallel laufende PO_4 -Ketten, während die axialen Sauerstoffatome des CoO_6 -Oktaeders mit $\text{P}(2)\text{O}_4$ -Tetraedern verknüpfen und in Richtung $[010]$ zwei parallel laufende PO_4 -Ketten verbinden.

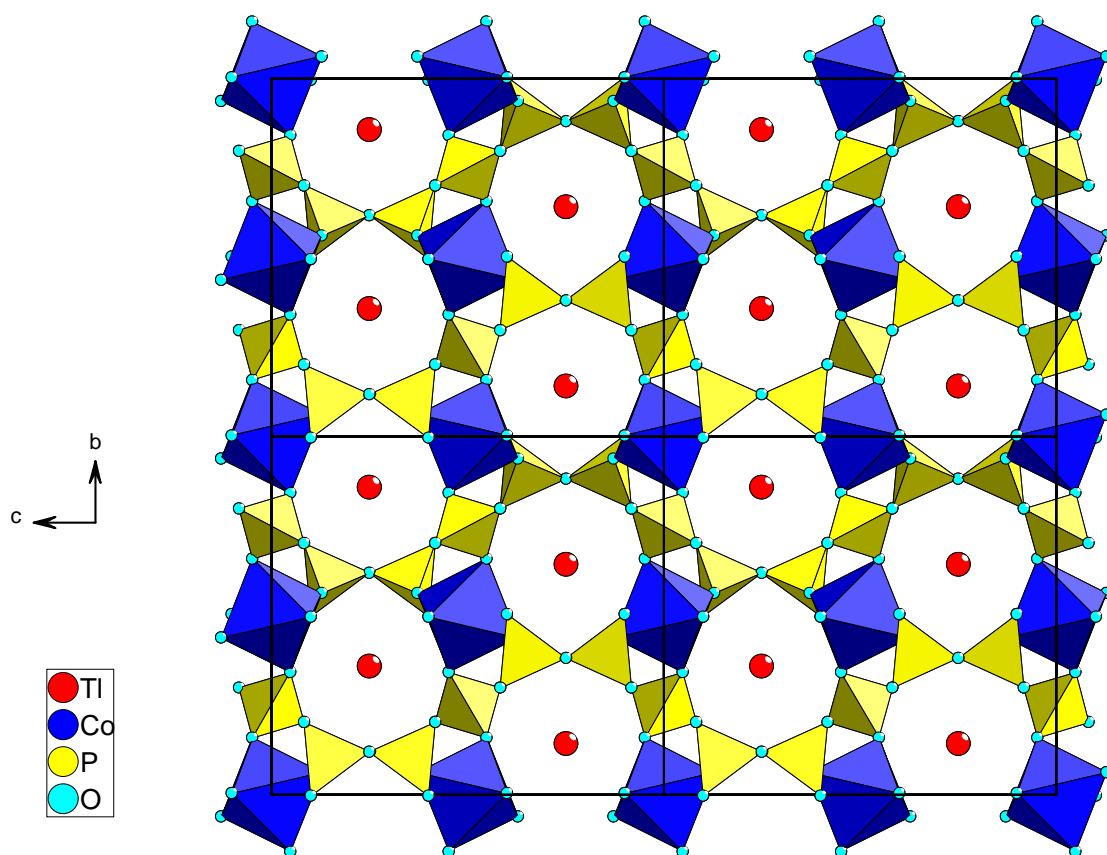


Abb. 4.2.4.1: Projektion der Struktur von $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$ in Richtung $[100]$

Die Verknüpfung der PO_4 -Tetraeder-Ketten über CoO_6 -Oktaeder in Richtung $[010]$ verläuft dabei zwischen einer in Abb. 4.2.4.2 oben hinten liegenden und einer unten vorn liegenden Kette (Abb. 4.2.4.3). Damit verknüpft jedes CoO_6 -Oktaeder vier PO_4 -Tetraeder-Ketten miteinander.

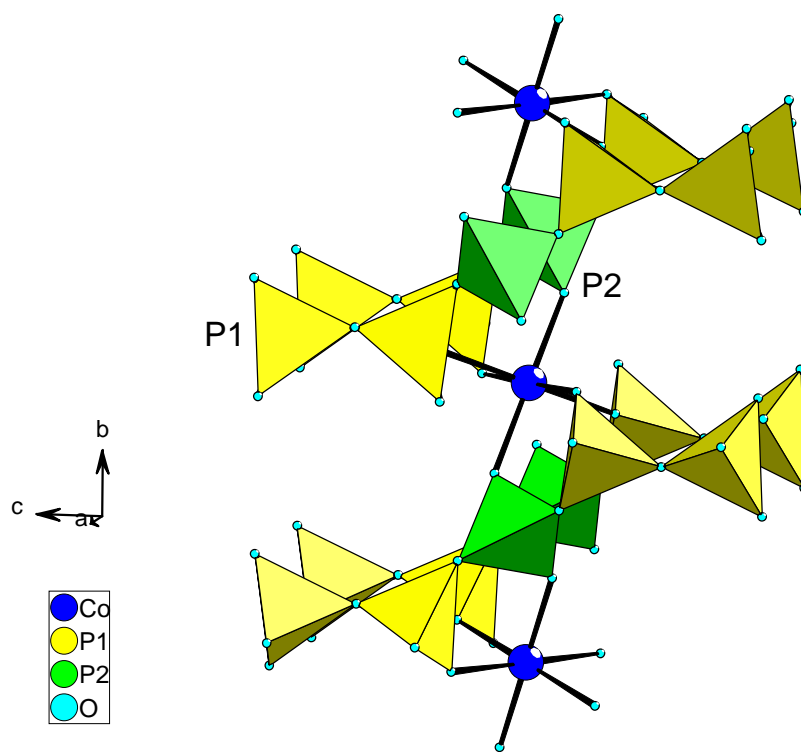


Abb. 4.2.4.2: Verknüpfung zwischen PO_4 -Tetraedern und CoO_6 -Oktaedern

Die Thallium(I)-Ionen liegen in den aus CoO_6 -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern gebildeten Kanälen, die entlang $[100]$ verlaufen. Sie weisen eine einseitige Koordination durch Sauerstoff auf, wobei eine völlig unbesetzte Hemisphäre zu erkennen ist. Daher kann auf eine besondere stereochemische Aktivität des einsamen $6s^2$ -Elektronenpaares geschlossen werden. In Abbildung 4.2.4.3 wird die Umgebung eines Thalliumatoms gezeigt. Die Thallium-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von 279.1 bis 324.7 pm.

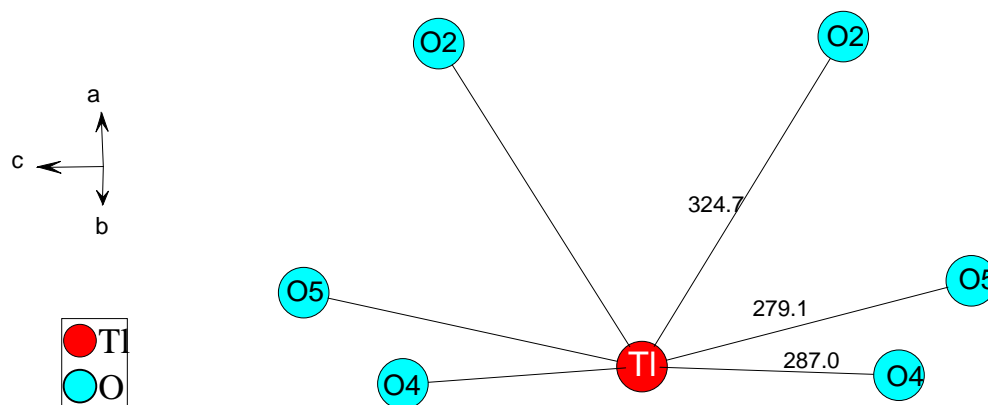


Abb. 4.2.4.3 : Koordinationssphäre von Thallium

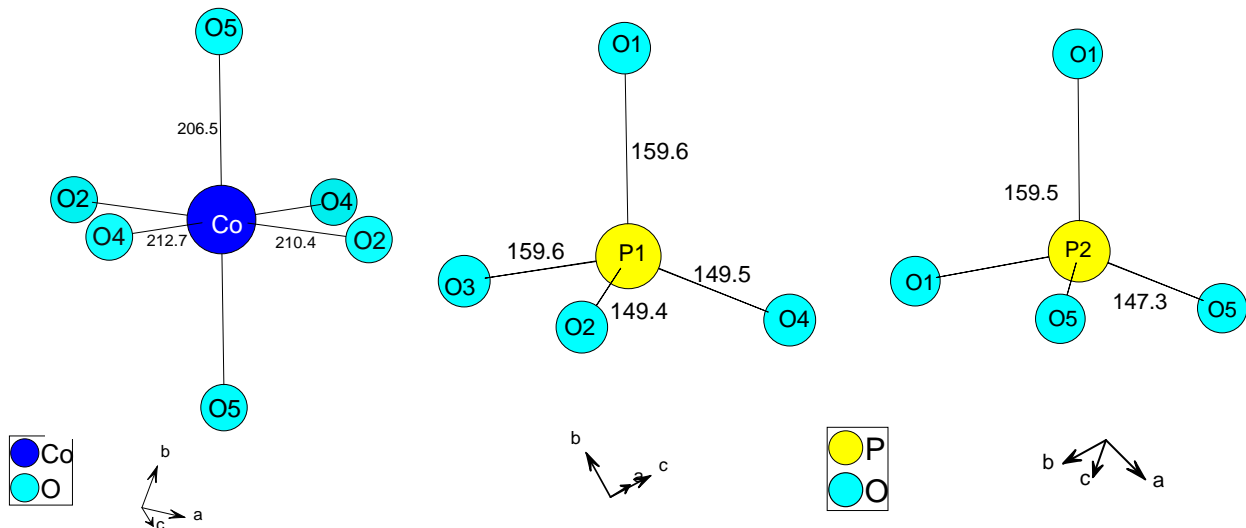


Abb. 4.2.4.4: Koordinationssphären von Cobalt und Phosphor

In Abbildung 4.2.4.4 sind die Umgebungen des Cobaltatoms und der zwei kristallographisch unterschiedlichen Phosphoratome dargestellt. Die Koordinationssphäre von Cobalt ist verzerrt oktaedrisch. Die Cobalt-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich zwischen 206.5 und 212.7 pm.

Die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Abstände liegen für P(1) im Bereich von 149.4 bis 159.6 pm, die Abstände für P(2) im Bereich von 147.3 bis 159.5 pm (Abb. 4.2.5.5).

4.2.4 Pulver-Untersuchungen

Abb.4.2.5.1 zeigt das Röntgen-Pulverdiagramm des Oxidationsprodukts einer TlCo_2P -Legierung, dem das theoretische Strichdiagramm der Verbindung $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$ unterlegt ist.

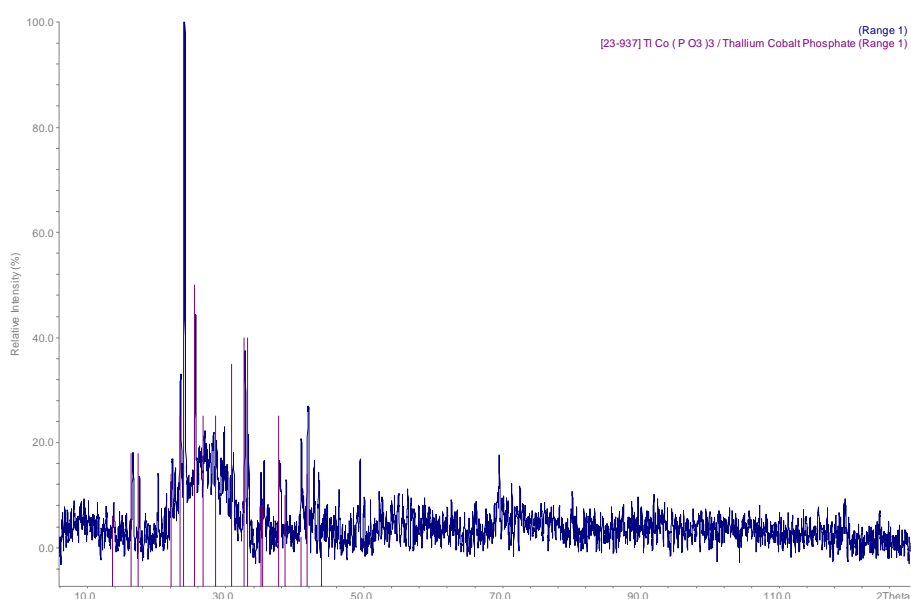


Abb.4.2.5.1 Pulverdiagramm des Oxidationsprodukts einer TlCo_2P -Legierung. Rot unterlegt ist das Strichdiagramm der Verbindung $\text{TlCo}(\text{PO}_3)_3$

5.1 Thallium(I)-eisen(II, III)-arsenat $\text{Tl}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$

5.1 $\text{Tl}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{AsO}_4)_6$ - ein gemischtvalentes Eisen(II,III)-arsenat

5.1.1 Vorbemerkungen

Die Oxidation von Tl-Fe-As Legierungen ist kürzlich in einer Dissertation von A. Panahandeh [21] untersucht worden. Dabei konnten mit $\text{Tl}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$ und $\text{Tl}_7\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_8$ die ersten Thallium-eisenarsenate in Form von Einkristallen dargestellt und strukturell aufgeklärt werden. Die Verbindungen entstanden jedoch nicht in reiner Form. Neben weiteren Versuchen zur Oxidation von Tl/Fe/As -Legierungen (Abb. 5.1.2.1) wurde deshalb in der hier vorliegenden Arbeit auch versucht, durch Umsetzung der Oxide zu phasenreinen Präparaten zu kommen. Dies gelang zwar nicht, weil auch bei langsamem Abkühlen stets ein Teil des Produktes als Glas vorlag, es konnten jedoch Einkristalle des neuen Thallium-eisenarsenats $\text{Tl}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ erhalten werden.

5.1.2 Darstellung von Einkristallen

Leistenförmige Einkristalle von $\text{Tl}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ entstanden in geringer Menge neben einem rotbraunen Glas bei der Umsetzung von Tl_2O_3 , FeO und As_2O_3 im Molverhältnis 1: 2: 1. Das Oxidgemenge (ca. 1g) wurde in einem Goldtiegel in einer Quarzglasampulle unter Argon zwei Tage auf 500°C erhitzt und dann mit 50°C/h abgekühlt. Die Kristalle erscheinen im reflektierten Licht schwarz, dünne Exemplare sind jedoch durchscheinend grau.

Die Einkristalle wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie analysiert. Dabei ergab sich ein Molverhältnis der Elemente Tl : Fe : As von 1.04 : 1 : 2.05.

Daneben wurde versucht, durch Oxidation einer TlFe_2As -Legierung zu Kristallen neuer Thallium-Eisenarsenate zu kommen. Dazu wurde der Verlauf der Reaktion zunächst in einer DTA/TG-Apparatur untersucht. Abb. 5.1.2.1 zeigt die dabei erhaltenen Kurven. Man sieht, dass die Sauerstoffaufnahme oberhalb von ca. 600°C sehr schnell verläuft. Bei dieser Temperatur im präparativen Maßstab durchgeführte Umsetzungen lieferten allerdings nur die bereits bekannten Verbindungen.

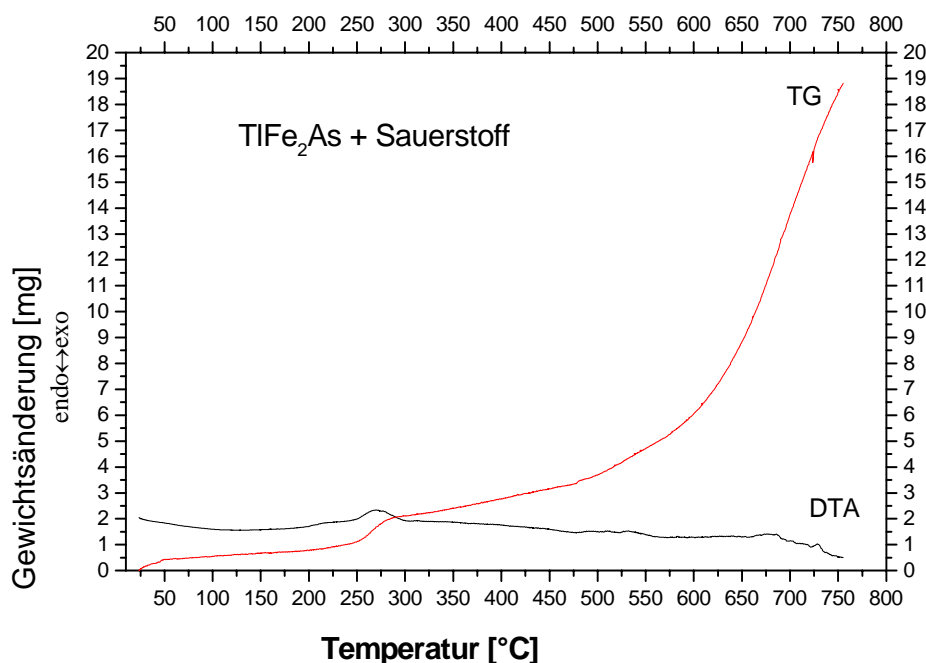


Abb. 5.1.2.1 : DTA/TG-Kurven für den Verlauf der Oxidation von 37,27 mg einer heterogenen TlFe_2As - Legierung im Sauerstoffstrom (Aufheizgeschwindigkeit $6^{\circ}/\text{min}$)

5.1.3 Strukturbestimmung

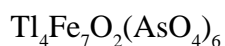
Die Reflexintensitäten eines Einkristalls der Verbindung $\text{Tl}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 gemessen. Die Zellbestimmung ergab ein monoklines Kristallsystem. Mit der Auslöschungsbedingung hkl nur für $h+k+l=2n$ vorhanden ergab sich für die Verbindung das Beugungssymbol $2/mI-$, dem die Raumgruppen $I2$ (Nr.5), Im (Nr. 8) und $I2/m$ (Nr.12) zugeordnet sind.

Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe $I2/m$ (Nr. 12) mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS 97 [29]. Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELXL 97 [30].

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 5.1.3.1 wiedergegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 5.1.3.2 und 5.1.3.3 zusammengefasst. In den Tabellen 5.1.3.4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben.

Tabelle 5.1.3.1 : Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von $\text{Ti}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/m (Nr.12)
Gitterkonstanten a [pm]	1729.1(10)
b [pm]	588.8(1)
c [pm]	1186.1(3)
β [°]	96.42(3)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1200(8)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Molmasse [g/mol]	2073.95
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	5.740
Kristallfarbe	schwarz
Kristallabmessungen [mm^3]	0.1 x 0.05 x 0.02
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich [°]	$4.18 \leq 2\Theta \leq 56$
μ (MoK_α) [mm^{-1}]	39.13
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-22 \leq h \leq 22$
k_{\min}, k_{\max}	$-7 \leq k \leq 5$
l_{\min}, l_{\max}	$-0 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
	Kristallgestaltoptimierung
F(000)	1824
Anzahl der gemessenen Reflexe	2732
Unabhängige Reflexe	1587
Beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	862
R_{int}	0.0915
Daten / Restraints / Parameter	1587 / 0 / 121
Goodness-of-fit	0.876
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0566$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1330, wR_2 = 0.1405$
Restelektrondichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	-3.87/3.21

Tabelle 5.1.3.2: Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für

Atom	Wyckoff	x	y	z	Ueq*
Tl1	4i	0.3512(8)	0	0.69243(10)	189(3)
Tl2	4i	0.79703(10)	0	0.69676(12)	389(5)
As1	4i	0.56217(16)	0	0.7843(2)	72(6)
As2	4i	0.15603(17)	0	0.6174(2)	74(6)
As3	4i	0.89019(17)	0	0.9762(2)	93(6)
Fe1	4i	0.3119(2)	0	0.9947(3)	74(8)
Fe2	4i	0.0229(2)	0	0.7956(3)	98(9)
Fe3	4h	0.5	0.2294(7)	0	89(8)
Fe4	2b	0.5	0	0.5	111(13)
O1	4i	0.7933(10)	0	0.9528(15)	110(4)
O2	4i	0.1293(11)	0	0.7467(14)	140(5)
O3	4i	0.4198(12)	0	0.9759(15)	170(5)
O4	4i	0.6565(14)	0	0.8385(16)	200(5)
O5	4i	0.0771(12)	0	0.5225(17)	150(5)
O6	8j	0.2116(8)	0.2245(3)	0.5910(12)	190(4)
O7	4i	0.5635(13)	0	0.6453(16)	230(5)
O8	4i	0.9157(12)	0	0.8415(14)	110(4)
O9	8j	0.9276(8)	0.2240(3)	1.0573(10)	180(3)
O10	8j	0.5172(8)	0.234(2)	0.8288(10)	120(3)

Tabelle 5.1.3.3: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] für $\text{Tl}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	195(6)	177(8)	198(6)	0	30(5)	0
Tl2	522(11)	326(10)	291(8)	0	77(7)	0
As1	128(15)	39(15)	50(12)	0	15(11)	0
As2	116(14)	37(35)	70(12)	0	6(11)	0
As3	84(13)	132(17)	70(12)	0	36(11)	0
Fe1	114(19)	70(2)	45(16)	0	25(14)	0
Fe2	124(19)	100(2)	65(17)	0	140(15)	0
Fe3	136(19)	80(2)	58(17)	0	39(15)	0
Fe4	170(3)	220(3)	90(9)	0	50(7)	0
O1	40(9)	220(13)	90(9)	0	50(7)	0
O2	150(11)	280(13)	0(8)	0	60(7)	0
O3	290(13)	200(13)	30(8)	0	100(8)	0
O4	470(15)	0(11)	110(9)	0	-30(10)	0
O5	200(11)	0(11)	220(11)	0	-90(9)	0
O6	120(7)	160(9)	280(9)	70(7)	-40(6)	-60(6)
O7	260(13)	270(15)	130(10)	0	-60(7)	0
O8	290(12)	60(11)	0(8)	0	20(8)	0
O9	170(7)	330(10)	20(6)	20(6)	0(5)	20(7)
O10	170(7)	50(8)	120(6)	-30(5)	-60(6)	-60(6)

Tabelle 5.1.3.4: Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für $\text{Ti}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$

Ti1	-O9x2	272.5(14)	Ti2	-O8	252.3(18)
	-O6x2	289.5(13)		-O1	304.5(17)
	-O2x2	304.1(4)		-O4x2	309.2(13)
				-O4	310.5(4)
O9-Ti1-O9		73.2(8)			
O6-Ti1-O9		85.4(3)			
O6-Ti1-O9		117.7(4)	O1-Ti2-O8		55.1(5)
O2-Ti1-O9		131.9(4)	O4-Ti2-O8		83.6(3)
O2-Ti1-O9		60.94(3)	O4-Ti2-O8		104.9(4)
O9-Ti1-O6		117.7(4)	O4-Ti2-O1		99.8(4)
O6-Ti1-O9		85.41(3)	O4-Ti2-O1		49.8(5)
O6-Ti1-O6		54.3(2)	O4-Ti2-O4		144.4(4)
O2-Ti1-O6		127.2(4)	O4-Ti2-O4		107.7(4)
Fe1	-O3	190.2(2)	Fe2	-O8	198.9(2)
	-O6x2	193.3(2)		-O2	199.1(2)
	-O1	198.8(2)		-O10x2	220.8(1)
	-O4	199.3(2)		-O9x2	227.6(1)
O6-Fe1-O3		95.2(5)	O2-Fe2-O8		178.9(7)
O1-Fe1-O3		168.5(7)	O10-Fe2-O8		87.2(5)
O4-Fe1-O3		87.3(9)	O9-Fe2-O8		94.1(5)
O6-Fe1-O6		91.1(5)	O10-Fe2-O2		92.1(3)
O4-Fe1-O6		122.7(4)	O9-Fe2-O2		86.7(4)
O4-Fe1-O1		81.2(9)	O10-Fe2-O10		90.3(7)
Fe3	-O3x2	193.4(7)	Fe4	-O7x2	193.7(2)
	-O5x2	207.5(1)		-O9x4	220.4(2)
	-O10x2	208.6(1)			
O3-Fe3-O3		91.4(9)	O7-Fe4-O7		180(0)
O5-Fe3-O3		174.2(6)	O9-Fe4-O9		90.60(6)
O5-Fe3-O3		94.4(4)	O9-Fe4-O7		89.40(5)
O10-Fe3-O3		88.5(4)	O9-Fe4-O9		94.98(7)
O5-Fe3-O3		174.1(6)	O9-Fe4-O9		85.02(8)
O5-Fe3-O5		79.7(3)			
As1	-O7	165.2(2)	As2	-O2	165.1(8)
	-O4	168.5(2)		-O5	166.9(7)
	-O10x2	169.4(1)		-O6x2	168.4(1)
O4-As1-O10		105.1(1)	O5-As2-O2		109.5(3)
O6-As1-O2		113.4(6)	O6-As2-O2		113.4(6)
O10-As1-O4		109.9(6)	O6-As2-O5		108.3(6)
O10-As1-O10		108.8(9)	O6-As2-O6		103.4(4)
			As3	-O1	166.7(2)
				-O8	170.5(1)
				-O9x2	171.6(1)
O8-As3-O1		101.8(9)			
O9-As3-O1		113.7(6)			
O9-As3-O9		100.4(9)			

5.1.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{Ti}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ kristallisiert monoklin innenzentriert in der Raumgruppe $I/2m$ (Nr. 12) und bildet eine neue Struktur aus. Die Verbindung ist in Bezug auf Eisen gemischtvalent und kann als $\text{Ti}_4\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ formuliert werden.

Die Abstände deuten darauf hin, dass Fe^{3+} und Fe^{2+} -Ionen weitgehend geordnet vorliegen, obgleich die dunkle Farbe auf Ladungsübergänge hinweist. In Abb. 5.1.4.1 sind die Umgebungen der vier kristallographisch unabhängigen Eisenatome wiedergegeben. Fe(1) auf 4i ist trigonal bipyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben, wobei der mittlere Fe-O-Abstand von 195 pm dem für Fe^{3+} zu erwartenden Wert entspricht. Die anderen drei Eisenatome haben oktaedrische Umgebung mit mittleren Fe-O-Abständen von 216 pm für Fe(2) auf 4i, 203 pm für Fe(3) auf 4h und 212 pm für Fe(4) auf 4b. Damit ist Fe(3) einem Fe^{3+} -Ion zuzuordnen, während Fe(2) und Fe(4) jeweils Fe^{2+} -Ionen entsprechen.

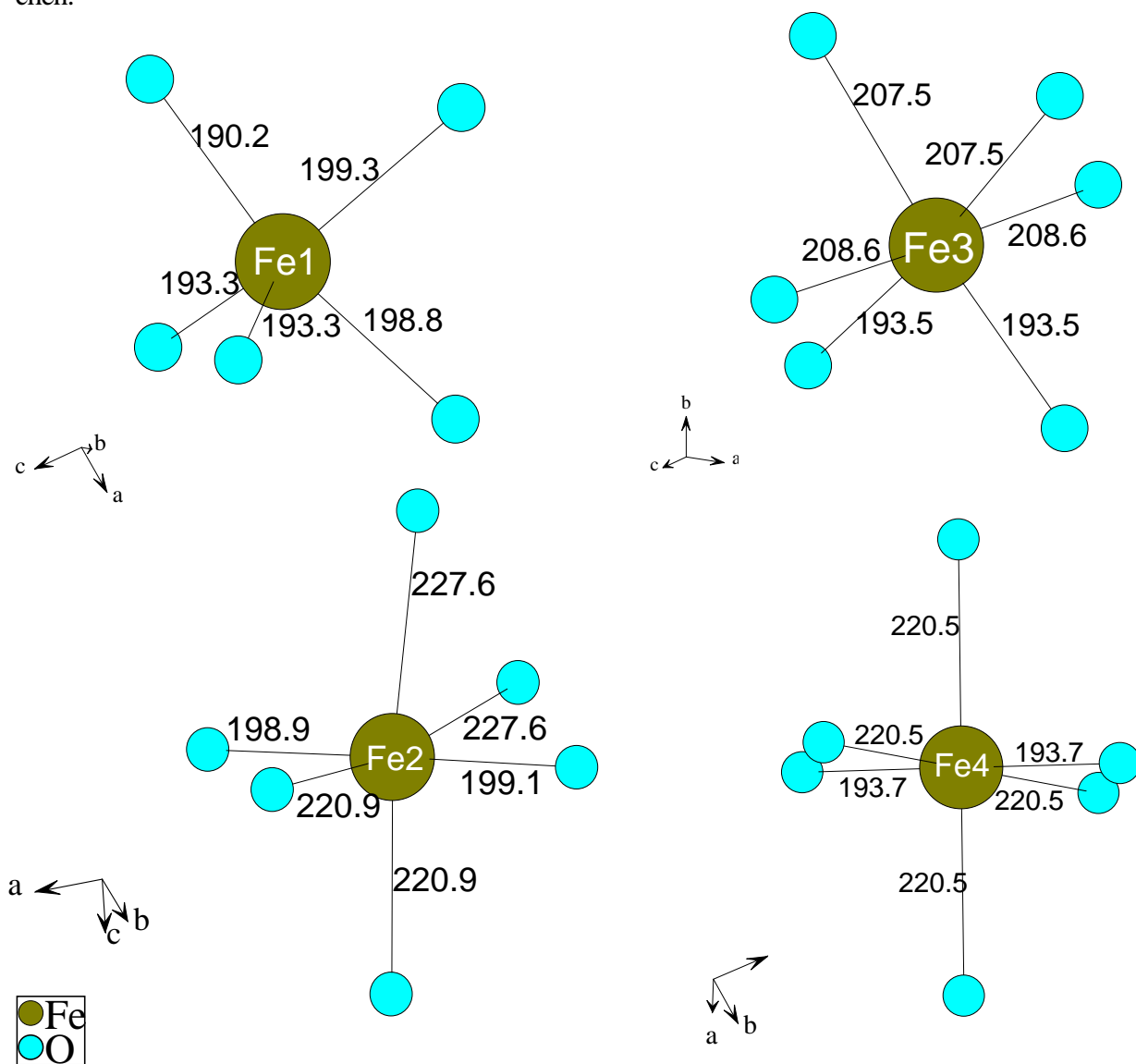


Abb. 5.1.4.1: Sauerstoffumgebungen der Eisenatome (Fe(1), Fe(3) = Fe^{3+} ; Fe(2), Fe(4) = Fe^{2+})

Die drei kristallographisch verschiedenen AsO_4 -Tetraeder sind mit As-O-Abständen zwischen 165 und 171 pm und Tetraederwinkeln zwischen 100° und 114° nur schwach verzerrt (Tab. 5.1.4.4).

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Thalliumatome sind, wie Abb. 5.1.4.2 zeigt, jeweils nur in einer Hemisphäre von Sauerstoffatomen umgeben, was auf Stereoaktivität der freien Elektronenpaare hindeutet, wie sie häufig, z. B. auch in TlBeAsO_4 [54], beobachtet wird (Tl(1): sechs Sauerstoffatome zwischen 273 und 305 pm; Tl(2): fünf Sauerstoffatome zwischen 252 und 309 pm).

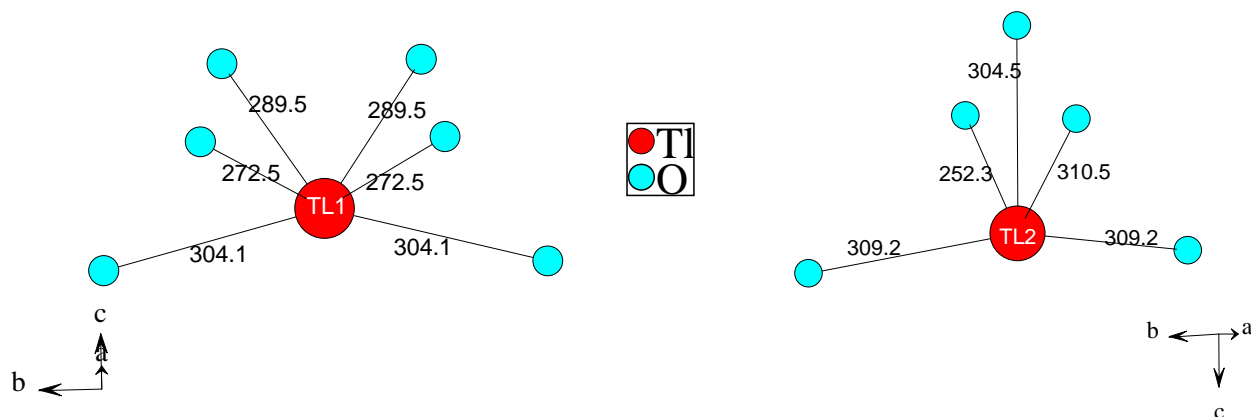


Abb. 5.1.4.2: Koordinationssphären der Thalliumatome

In den Abbildungen 5.1.4.3 und 5.1.4.4 sind die Verknüpfungen der Eisen-Sauerstoff-Polyeder dargestellt. Abbildung 5.1.4.3 zeigt die Anordnung der Polyeder um die Fe^{3+} -Ionen (Fe(1) und Fe(3)). Die Oktaeder um Fe(3) bilden durch trans-Kantenverknüpfung über O(5)- und über O(3)-Atome eine Kette, die in Richtung der b-Achse verläuft.

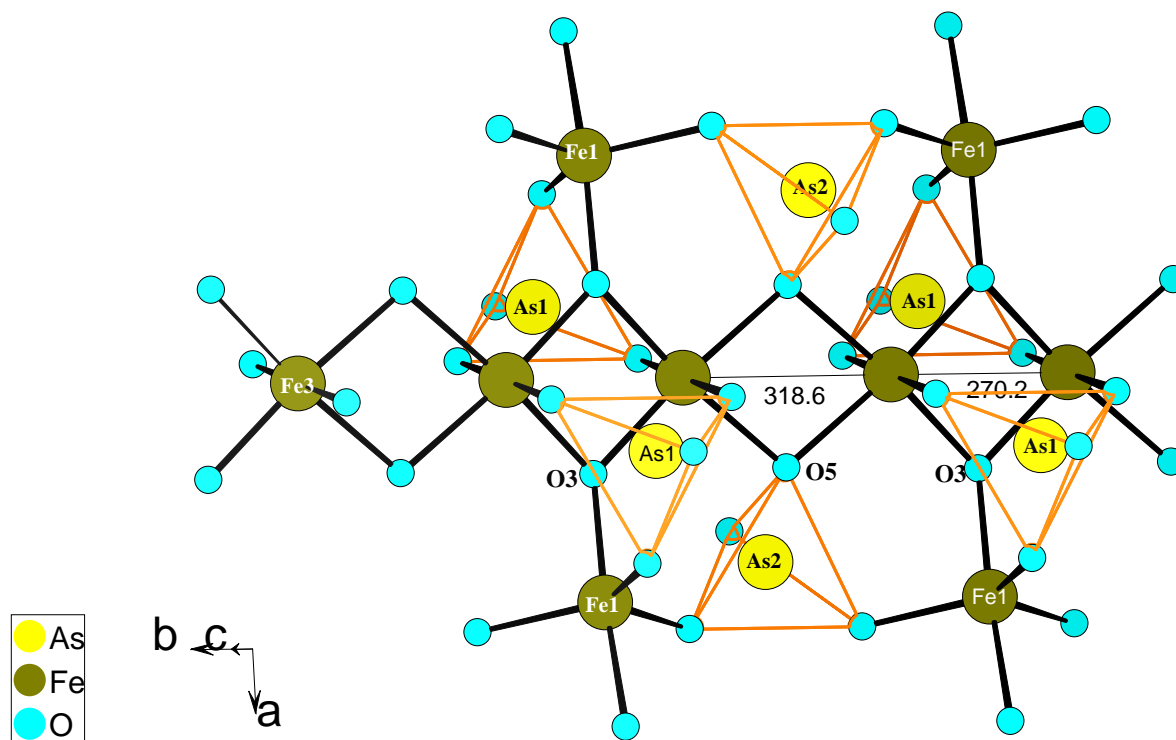


Abb. 5.1.4.3 Kanten- und Eckenverknüpfung der AsO_4 -Tetraeder und Fe(1,3)-O-Polyeder

Die Sauerstoffatome O(3) jeder zweiten der gemeinsamen Kanten stellen zusätzlich Eckenverknüpfungen mit trigonalen Bipyramiden um Fe(1) her, die seitlich an die Oktaederketten angelagert sind. Die O(3)-Atome sind die einzigen Sauerstoffatome in der Struktur, die keiner Arsenatgruppe angehören. Die Verknüpfung von zwei Oktaedern der Kette über die O(3)-Kante wird verstärkt durch eine Verbrückung durch zwei As(1)O₄-Tetraeder oberhalb und unterhalb der Kette. Dies hat einen sehr kurzen Fe-Fe Abstand von 270.2 pm zur Folge. Dieser Abstand alterniert in der Oktaederkette mit einem Fe-Fe Abstand von 318.6 pm, der dort auftritt, wo die Oktaeder nicht zusätzlich durch Arsenatgruppen verbrückt sind.

Die As(1)O₄-Tetraeder verbrücken nicht nur zwei Fe(3)O₆-Oktaeder, sie stellen auch eine zusätzliche Verknüpfung zu einer trigonalen Bipyramide Fe(1)O₅ her. In ähnlicher Weise verknüpfen As(2)O₄-Tetraeder zwei trigonale Bipyramiden miteinander und -über die Sauerstoffatome O(5)- mit der Oktaederkette. Die jeweils vierten, in Abb. 5.1.4.3 noch freien Ecken der As(1)O₄- und As(2)O₄-Tetraeder gehören zu Oktaedern um Fe²⁺-Ionen, die im folgenden beschrieben werden sollen.

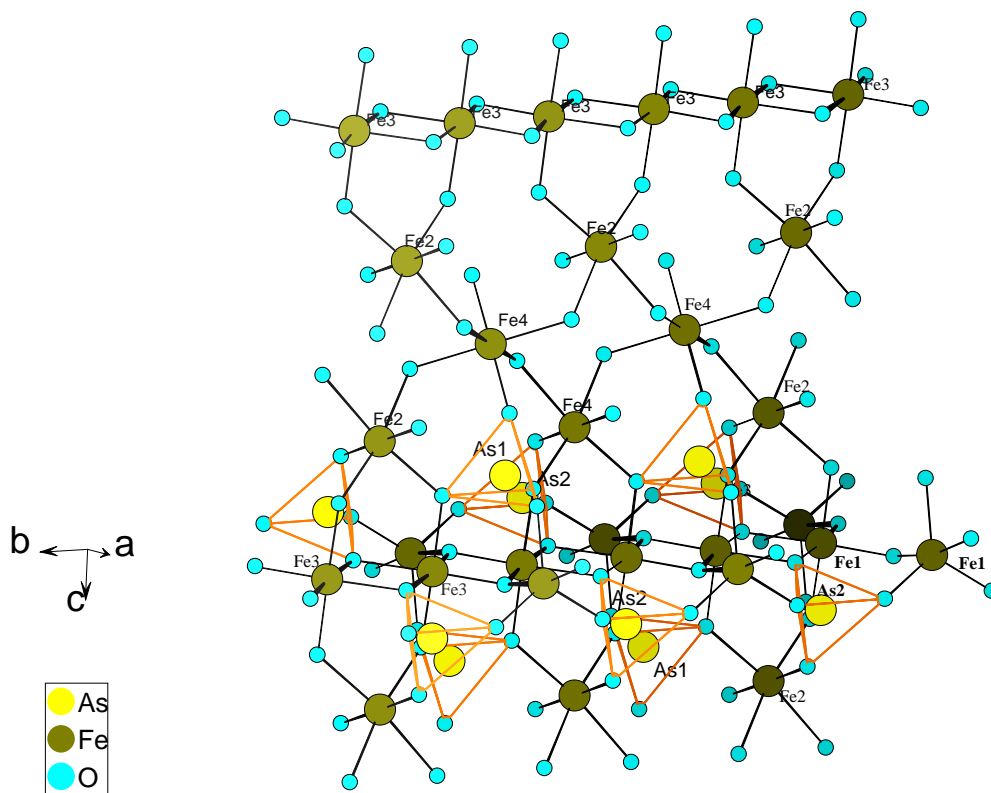


Abb. 5.1.4.4 Verknüpfung der AsO₄-Tetraeder und Fe-O-Polyeder zu einer Schicht parallel (100)

Wie Abb. 5.1.4.4 zeigt, bilden die in b-Richtung verlaufenden Stränge aus Fe(3)-O-Polyedern durch Verknüpfung mit den Oktaedern um die Fe²⁺-Ionen (Fe(2) und Fe(4)) eine Schicht parallel zur (100)-Ebene aus. Im oberen Teil der Abbildung sind die trigonalen Bipyramiden um Fe(1) und die AsO₄-Tetraeder zur Erhöhung der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Fe²⁺O₆-Oktaeder sind untereinander über Ecken verknüpft, wobei jedes Fe(4)O₆-Oktaeder vier Fe(2)O₆-Oktaeder als Nachbarn hat. Jedes Fe(2)O₆-Oktaeder ist mit einem Fe(4)O₆-Oktaeder verknüpft und außerdem mit zwei Oktaedern aus der Fe³⁺O₆-Oktaederkette.

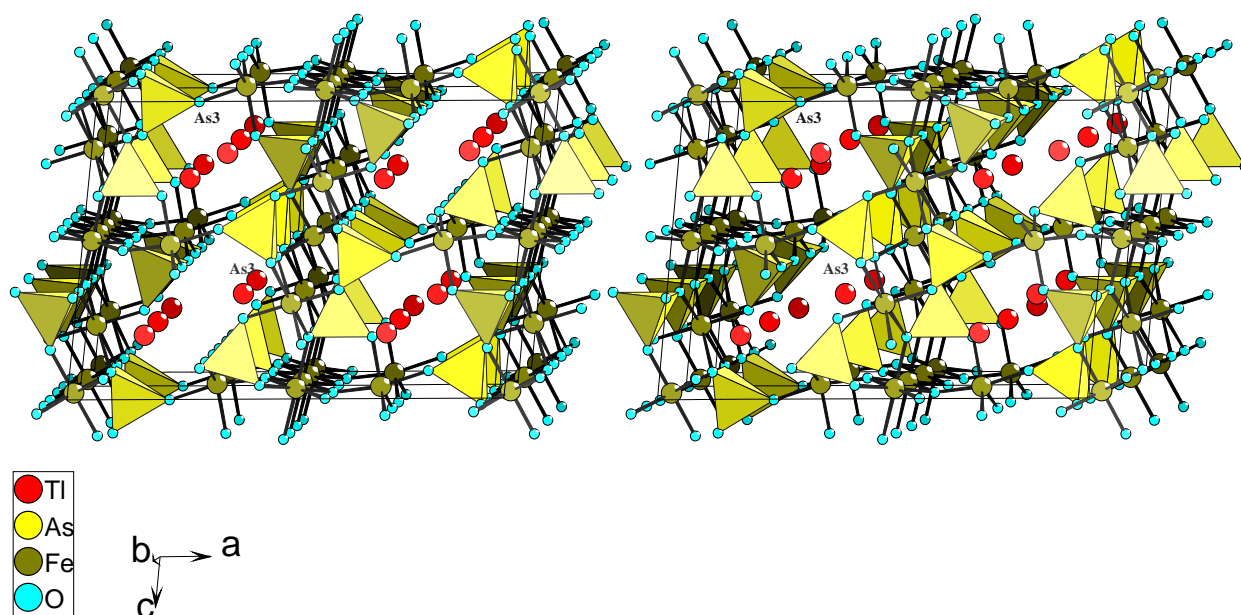


Abb. 5.1.4.5 Stereozeichnung der Struktur von $\text{Tl}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$

Die Elementarzelle enthält zwei der beschriebenen Schichten aus miteinander verknüpften Eisen-Sauerstoff-Polyedern. Dies wird in Abbildung 5.1.4.5, einer stereoskopischen Ansicht der Struktur und in Abb. 5.1.4.6, einer Projektion entlang der b-Achse, deutlich. Die Schichten liegen in $x=0$ und $x=1/2$ und sind entsprechend der Innenzentrierung der Raumgruppe um $1/2, 1/2, 1/2$ gegeneinander verschoben. Verknüpft werden sie durch $\text{As}(3)\text{O}_4$ -Tetraeder. Diese greifen mit einer ihrer Kanten chelatisierend an einem $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder an. Die dritte Ecke des Tetraeders gehört zu einem weiteren $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder der gleichen Schicht, und die vierte Ecke verbindet zu einer trigonalen Bipyramide der nächsten Schicht. Zwischen den Schichten befinden sich Kanäle mit langgestrecktem Querschnitt, die in b-Richtung verlaufen und die Thalliumatome enthalten.

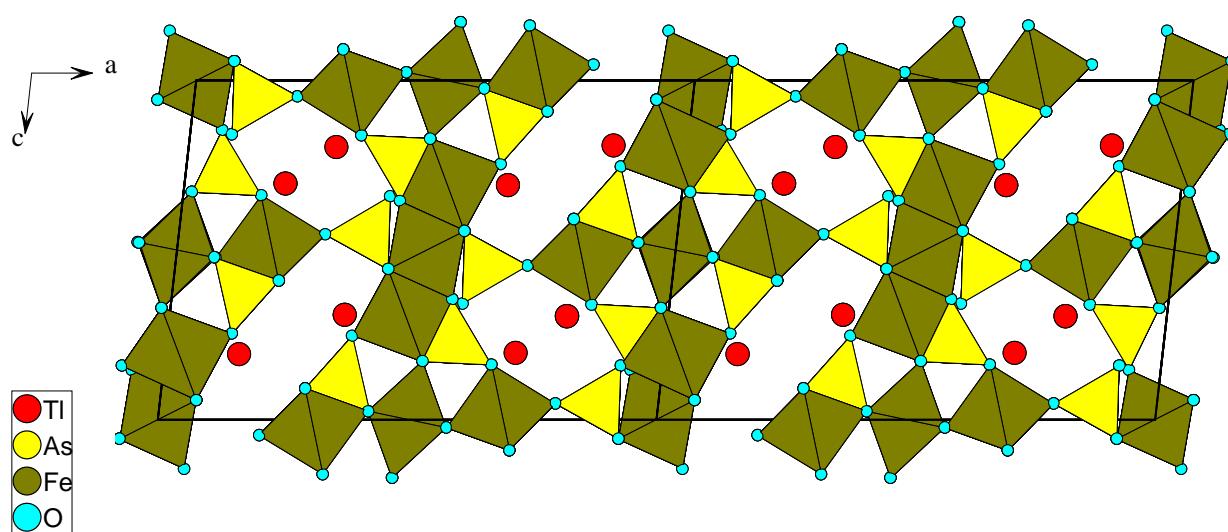


Abb. 5.1.4.6: Projektion der Struktur von $\text{Tl}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ in Richtung $[010]$

6 Cobaltvanadate

6.1 $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ - ein gemischtvalentes Cobalt(II,III)-vanadat

6.1.1 Vorbemerkungen

In der ICSD-Datenbank sind die folgenden Cobaltvanadate zu finden : $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [71], $\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2$ [72, 74, 75], Co_2VO_4 [73], CoV_2O_6 [76, 77], CoV_3O_8 [78]. Ternäre Cobaltvanadate enthalten als dritte Komponente zumeist ein Erdalkalimetall : $\text{Mg}_2\text{Co}(\text{VO}_4)_2$ [79], $\text{Mg}_{1.5}\text{Co}_{1.5}(\text{VO}_4)_2$ [80], $\text{MgCo}_2(\text{VO}_4)_2$ [81], CaCoV_2O_7 [82], $\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [83] und $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [84]. Ausserdem sind ternäre Vanadate mit Lithium (LiCoVO_4 [85, 86], $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$ [87]), Eisen (CoFeVO_4 [88]), Nickel ($\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}(\text{VO}_4)_2$ [89]) und Bismut $\text{Bi}_2(\text{VO}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_{5.24}$ [90], $\text{Bi}_2\text{VO}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{5.25}$, $\text{Bi}_2\text{VO}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{5.24}$ [91], $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{O}_{10.547}$ [92]) als dritte Komponente bekannt.

6.1.2 Darstellung von Einkristallen

Schwarze Kristalle von $\text{Co}_4(\text{VO}_4)_3$ entstanden bei dem Versuch, ein Blei-Cobalt-Vanadat durch Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung PbCoV darzustellen. Die Legierung wurde aus einem zu einer Tablette gepressten Pulvergemenge in einer CASTMATIC-Argon-Lichtbogen-Titan-gießanlage erschmolzen. Sie erwies sich allerdings bei der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop als sehr inhomogen.

Abb.6.1.2.1 zeigt einen in der Mitte auseinandergebrochenen Regulus. Rechts und links sind größere Bereiche zu sehen, in denen pulverförmiges Material eingeschlossen ist. Die EDX zeigte, dass hier das gesamte Vanadium als feines Pulver vorlag. In unteren, homogen erscheinenden Bereich hat sich reines Blei separiert. Abb 6.1.2.2 zeigt diesen Bereich in stärkerer Vergrößerung. Der obere, bei geringer Vergrößerung homogen erscheinende Bereich hat nach der EDX die Zusammensetzung $\text{Pb}_{58}\text{Co}_{42}$. Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man tropfenförmige Einschlüsse. Sie haben die Zusammensetzung $\text{Pb}_{18}\text{Co}_{82}$.

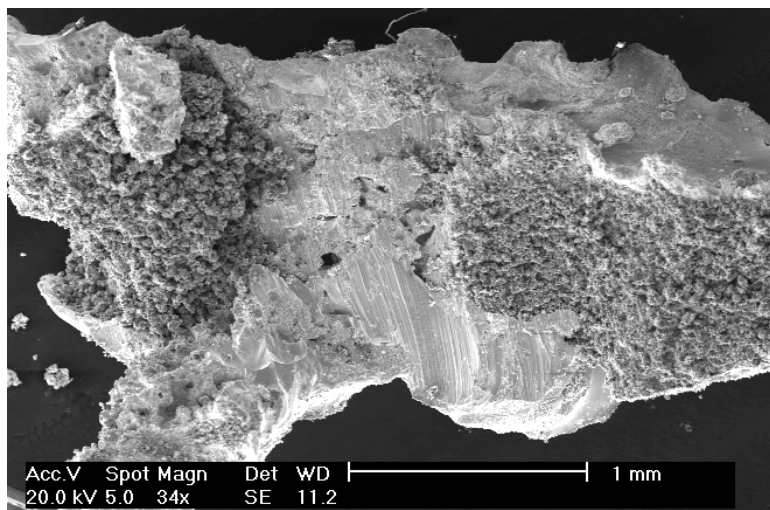


Abb. 6.1.2.1: REM-Aufnahme einer heterogenen PbCoV -Legierung mit niedriger Vergrößerung

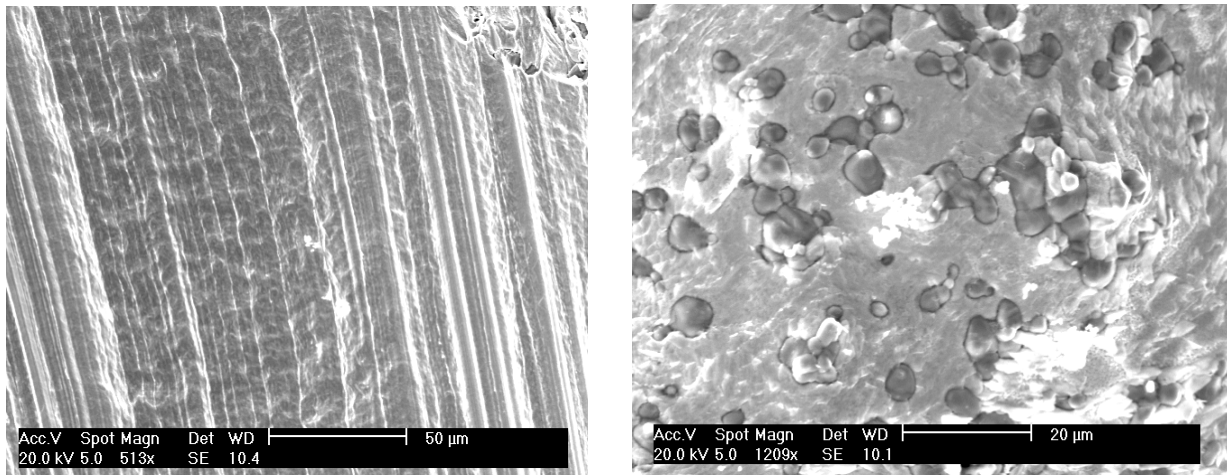


Abb. 6.1.2.2 : REM-Aufnahmen verschiedener Bereiche einer PbCoV-Legierung (s.Text)

In dem Oxidationsprodukt der PbCoV-Legierung (Korundschiffchen, O₂-Strom, 72h 800°C, mit 100°/h aufgeheizt und abgekühlt), wurden keine Einkristalle eines ternären Vanadats gefunden. Möglicherweise hat die Inhomogenität der Legierung deren Bildung verhindert, denn, wie in Kap. 2.2.2 beschrieben, gelang die Darstellung eines Blei-Cobalt-Vanadats durch Umsetzung eines Oxidgemenges. Aus dem Oxidationsprodukt konnten jedoch schwarze Kristalle isoliert werden, die nach der EDX-Analyse kein Blei enthielten und ein Co:V-Verhältnis von 5: 2 aufwiesen. Die Röntgen-Strukturanalyse ergab, dass es sich hierbei um ein bisher unbekanntes Cobaltvanadat handelt.

6.1.3 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten eines Einkristalls der Verbindung $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ wurden mit einem Imaging Plate Diffraction System (Fa.Stoe) gemessen. Die Zellbestimmung ergab ein orthorhombisches Kristallsystem. Mit den Auslöschungsbedingungen 0kl nur mit $k+1 = 2n$ und hk0 nur mit $h=2n$ vorhanden ergab sich das Beugungssymbol mmmPn-a, dem zwei Raumgruppen zugeordnet sind: die azentrische Raumgruppe Pn2₁a (Nr. 33) und die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Die Struktur ließ sich in der zentrosymmetrischen Raumgruppe lösen.

Die Verfeinerung der Lageparameter und Temperaturfaktoren mit dem Programm SHELXL [30] konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0367 und $WR_2=0.0759$. Für eine der Co-Punktlagen ergab sich ein extrem hoher thermischer Auslenkungsparameter von $U_{11}=1030 \text{ pm}^2$. Diese Lage wurde deshalb in die Lagen Co3a und Co3b mit Populationsparametern von 1/2 aufgespalten. Der U_{11} -Wert dieser Lagen war allerdings mit 550 pm^2 noch immer sehr hoch.

Die Parameter der Datensammlung und der Strukturbestimmung sind in Tabelle 6.1.3.1 angegeben. Die Lageparameter und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 6.1.3.2 und 6.1.3.3. In der Tabelle 6.1.3.4 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel aufgeführt. In den Tabellen 6.1.3.5 bis 6.1.3.6 sind alle Daten unter Berücksichtigung einer Splitpunktlage aufgeführt.

Tabelle 6.1.3.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten a [pm]	499.85(7)
b [pm]	1027.84(22)
c [pm]	1730.96(26)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	889.3(3)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Molmasse [g/mol]	580.84
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	4.336
Kristallfarbe	schwarz
Kristallabmessungen [mm^3]	0.1 x 0.12 x 0.04
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich [$^\circ$]	$4.18 \leq 2\Theta \leq 56$
$\mu (\text{MoK}_\alpha)[\text{mm}^{-1}]$	10.31
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-5 \leq h \leq 5$
k_{\min}, k_{\max}	$-13 \leq k \leq 13$
l_{\min}, l_{\max}	$-22 \leq l \leq 21$
F(000)	1092
Anzahl der gemessenen Reflexe	7621
Unabhängige Reflexe	1060
Beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	663
R_{int}	0.1161
Absorptionskorrektur	Ψ - scan
	Kristallgestaltoptimierung
Daten / Restraints / Parameter	1060 / 0 / 98
Goodness-of-fit	0.935
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0390$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0704, wR_2 = 0.0800$
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^2$]	-1.18/0.90

Tabelle 6.1.3.2 : Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Co1	4c	0.7455(3)	0.2500	0.30352(6)	77(3)
Co2	8d	0.7495(2)	0.07566(8)	0.47367(4)	79(2)
Co3	4c	0.0966(5)	0.2500	0.74989(10)	380(6)
V1	4c	0.2795(4)	0.2500	0.55599(8)	61(4)
V2	8d	0.2217(2)	0.03194(10)	0.34394(6)	60(3)
O1	4c	0.3507(16)	0.2500	0.6566(4)	144(15)
O2	8d	0.1528(10)	0.8835(4)	0.2952(3)	126(11)
O3	8d	0.4134(10)	0.1269(4)	0.2874(2)	90(10)
O4	8d	0.4090(10)	0.9978(4)	0.4232(2)	73(10)
O5	8d	0.0911(10)	0.1172(4)	0.5358(3)	91(10)
O6	8d	0.9364(10)	0.1141(4)	0.3717(3)	90(10)
O7	4c	0.5599(15)	0.2500	0.4967(4)	107(15)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

Tabelle 6.1.3.3 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] für $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	112(8)	36(5)	83(6)	0	-8(6)	0
Co2	111(5)	54(4)	73(4)	0(3)	-1(4)	1(4)
Co3	1031(18)	32(6)	76(6)	0	-52(10)	0
V1	76(10)	18(6)	90(7)	0	-1(6)	0
V2	90(7)	33(5)	58(5)	5(4)	2(4)	-5(4)
O1	220(5)	60(3)	150(3)	0	-30(3)	0
O2	200(3)	70(2)	100(2)	6(18)	170(19)	-10(2)
O3	50(3)	110(2)	110(2)	-4(19)	-2(18)	3(18)
O4	120(3)	50(2)	60(2)	16(16)	22(19)	2(17)
O5	90(3)	70(2)	110(2)	-10(17)	-10(19)	30(18)
O6	140(3)	70(2)	60(2)	29(18)	10(18)	44(18)
O7	15(5)	20(3)	160(3)	0	50(3)	0

Tabelle 6.1.3.4 : Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$

Co1 -O6x2 206.2(4)	Co2 -O6 203.6(5)	Co3 -O2x2 201.2(5)
-O3x2 210.5(5)	-O5 206.3(5)	-O2x2 201.7(5)
-O3x2 218.7(4)	-O7 206.5(4)	-O1 203.3(7)
	-O4 207.3(5)	-O1 205.4(8)
	-O4 209.3(4)	
	-O5 214.2(5)	
O6 - Co1- O6 85.3(3)	O6 - Co2- O5 91.9(2)	O2- Co3- O2 179.9(2)
O6 - Co1- O3 147.92(19)	O6 - Co2- O7 102.1(2)	O2- Co3- O2 85.7(3)
O6 - Co1- O3 91.92(18)	O5 - Co2- O7 95.7(2)	O2- Co3- O1 86.2(2)
O3 - Co1- O3 73.9(3)	O6 - Co2- O4 94.96(18)	O2- Co3- O1 93.8(2)
O6 - Co1- O3 128.7(2)	O5 - Co2- O4 168.20(17)	O2- Co3- O1 94.5(2)
O6- Co1- O3 80.94(17)	O7 - Co2- O4 92.3(2)	O2- Co3-O1 85.5(2)
O3 - Co1- O3 81.95(15)	O6 - Co2- O4 169.35(18)	
O3 - Co1- O3 123.71(14)	O5 - Co2- O4 86.75(18)	
O3 - Co1- O3 70.7(2)	O7 - Co2- O4 88.6(2)	
	O4 - Co2- O4 84.77(18)	
	O6 - Co2- O5 86.71(18)	
	O5 - Co2- O5 85.62(19)	
	O7 - Co2- O5 171.1(2)	
	O4 - Co2- O5 85.17(18)	
	O4 - Co2- O5 82.66(17)	
V1 -O5x2 169.5(5)	V2 -O3x2 168.2(5)	
-O7 173.8(7)	-O6 172.5(5)	
-O1 177.7(7)	-O2 177.7(5)	
O5 - V1- O5 107.4(3)	O3- V2 - O4 106.0(2)	
O5 - V1 -O7 109.1(2)	O3- V2 - O6 110.4(2)	
O5 - V1 -O1 108.2(2)	O4- V2 - O6 109.4(2)	
O7 - V1- O1 114.7(4)	O4- V2 - O2 108.3(2)	
	O6- V2 - O2 113.1(2)	

Tabelle 6.1.3.5 : Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ unter Berücksichtigung der Splitpunktlage Co3a, b

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Co1	4c	0.7454(3)	0.2500	0.3035(6)	69(3)
Co2	8d	0.7496(2)	0.075670(7)	0.4736(4)	73(2)
Co3a*)	4c	0.1356(4)	0.2500	0.7487(3)	22(2)
Co3b*)	4c	0.0549(4)	0.2500	0.7489(3)	22(2)
V1	4c	0.2794(4)	0.2500	0.5560(1)	52(4)
V2	8d	0.2216(2)	0.03195(9)	0.3440(6)	53(3)
O1	4c	0.3502(15)	0.2500(0)	0.6566(4)	138(15)
O2	8d	0.1531(10)	0.8835(4)	0.2953(2)	121(11)
O3	8d	0.4134(10)	0.1270(4)	0.2876(2)	83(9)
O4	8d	0.4090(1)	0.9980(4)	0.4231(2)	64(9)
O5	8d	0.0913(10)	0.1175(4)	0.5357(2)	83(2)
O6	8d	0.9366(10)	0.1141(4)	0.3718(2)	77(10)
O7	4c	0.5597(14)	0.2500	0.4970(4)	103(1)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

*) Besetzungsfaktor 0.5

Tabelle 6.1.3.6 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] für $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ unter Berücksichtigung der Splitpunktlage Co3a, b

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	103(7)	27(5)	78(6)	0	-10(6)	0
Co2	104(5)	47(3)	67(4)	0	-1(4)	2(4)
Co3a	553(92)	34(6).	70(6)	0	0	0
Co3b	553(92)	34(6).	70(6)	0	0	0
V1	65(10)	11(6)	79(7)	0	0(6)	0
V2	83(7)	25(4)	51(4)	5(4)	1(6)	-4(5)
O1	200(4)	60(3)	160(3)	0	-40(4)	0
O2	200(3)	70(2)	90(2)	12(2)	17(2)	-13(19)
O3	50(3)	100(2)	90(2)	1(18)	-2(18)	1(18)
O4	110(3)	20(2)	60(2)	15(16)	20(18)	8(18)
O5	90(3)	60(2)	100(2)	-7(17)	-12(18)	19(17)
O6	130(3)	50(2)	50(2)	23(17)	17(18)	43(16)
O7	160(5)	0	150(3)	0	50(3)	0

Table 19 : Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ unter Berücksichtigung der Splitpunktlage Co3a,b

Co1-O6 x2	206.4(4)	Co2-O6	203.4(4)	Co3a-O2x2	191.10(13)	Co3b-O2x2	214.5(20)
-O3x2	210.4(5)	-O5	206.3(5)	-O1	192.15(14)	-O1	220.3(20)
-O5	206.3(5)	-O7	206.7(3)	-O2x2	213.21(16)	-O2x2	190.0(16)
-O1	192.15(1)	-O4	207.4(5)	-O1	214.48(14)	-O1	189.8(16)
		-O4	209.7(4)	Co3b	210(4)	Co3a	210(4)
		-O5	214.5(4)	Co3ax2	250.0(1)	Co3bx2	250.0(1)
O6-Co1-O6	85.22(2)	O5-Co2-O6	91.73(19)	O2-Co3-O2	91.8(8)		
O3-Co1-O6	147.85(18)	O7-Co2-O6	102.3(2)	O2-Co3-O2	170.9(10)		
O3-Co1-O6	91.93(17)	O4-Co2-O6	94.93(18)	O1-Co3-O2	56.39(5)		
O3-Co1-O6	128.7(2)	O4-Co2-O6	169.31(17)	O1-Co3-O1	172.9(11)		
O3-Co1-O3	123.71(14)	O5-Co2-O6	86.78(18)	O2-Co3-O2	80.2(7)		
		O7-Co2-O5	95.6(2)				
V1 -O5x2	169.20(5)	V2-O3	168.12(5)				
-O7	173.44(5)	-O4	169.58(4)				
-O1	177.67(7)	-O6	172.53(5)				
		-O2	177.37(4)				
O5-V1-O5	107.2(3)	O4-V2-O3	105.9(2)				
O7-V1-O5	109.05(19)	O6-V2-O3	110.4(2)				
O1-V1-O5	108.3(2)	O2-V2-O3	109.5(2)				
O4-V1-O6	109.4(2)	O6-V2-O4	109.4(2)				
O1-V1-O5	108.2(2)	O2-V2-O4	108.2(2)				
O1-V1-O7	114.6(3)	O2-V2-O6	113.2(2)				

6.1.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma, im Lyonsit ($\text{Cu}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_6$ [92a] Strukturtyp (Abb. 6.1.4.1).

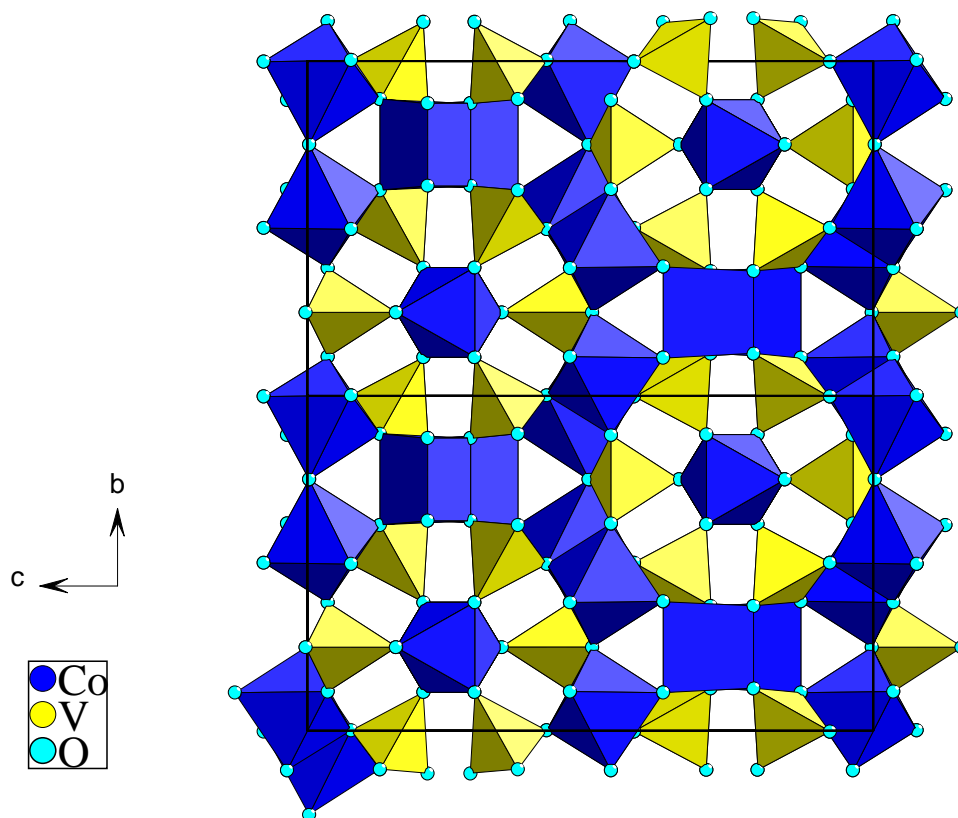


Abb. 6.1.4.1: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ in Richtung [100]

Die Struktur der gemischtvalenten Verbindung enthält drei kristallographisch unterschiedliche Co-Atome. Deren Umgebung und die Verknüpfung der entsprechenden Polyeder ist in den Abbildungen 6.1.4.2 bis 6.1.4.4 wiedergegeben.

Die Co(1)-Atome sind trigonal prismatisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, wobei der mittlere Co-O-Abstand 211.8 pm beträgt. Diese Umgebung ist für Cobaltatome in ionischen Verbindungen sehr ungewöhnlich. Co(2) und Co(3) sind oktaedrisch koordiniert mit mittleren Co-O-Abständen von 208 pm für Co(2) und 203 pm für Co(3). Diese Abstände sprechen dafür, dass es sich bei Co(1) und Co(2) um Co^{2+} -Ionen und bei Co(3) um Co^{3+} -Ionen handelt. Allerdings ist der Unterschied zwischen den mittleren Co-O Abständen in den beiden Oktaedern mit 5 pm nur halb so groß wie die Differenz zwischen den Ionenradien von Co^{3+} und Co^{2+} (11 pm). Deshalb ist nicht auszuschließen, dass eine teilweise statistische Verteilung von zwei- und dreiwertigem Cobalt vorliegt.

Aus den Abbildungen 6.1.4.2 bis 6.1.4.4 ist ersichtlich, dass die Koordinationspolyeder um die Atome der Co-Lagen jeweils Stränge in Richtung der a-Achse bilden. Die trigonalen Prismen sind über Kanten verknüpft, die parallel zu ihrer 3-zähligen Achse verlaufen und dabei jeweils versetzt angeordnet.

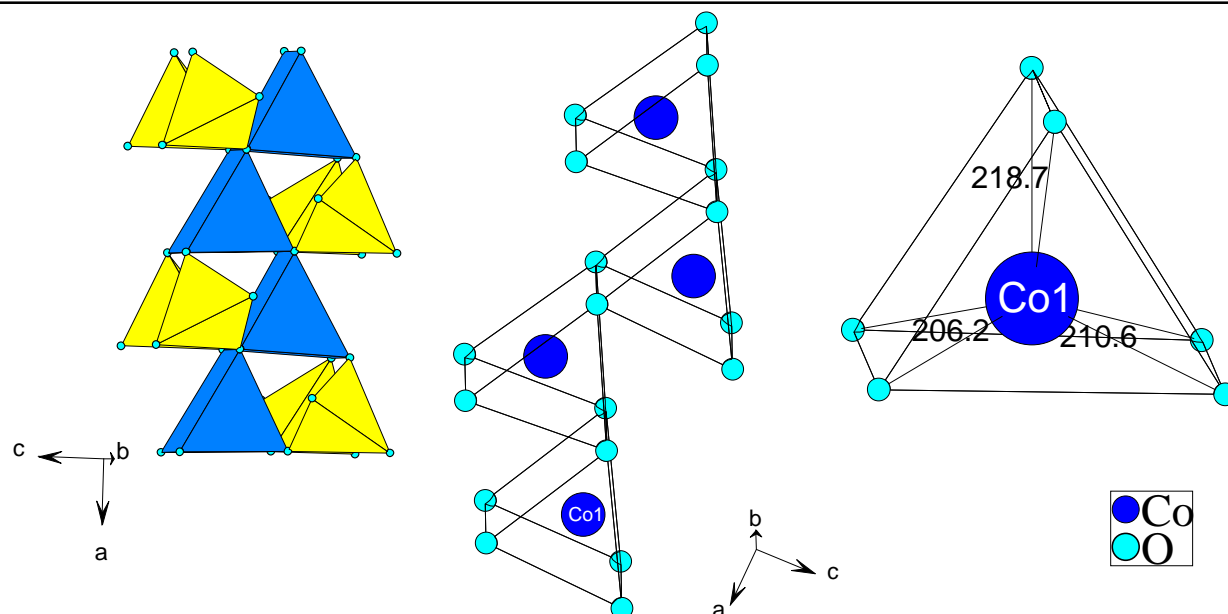


Abb. 6.1.4.2: Kantenverknüpfung zwischen Co(1)O_6 -Prismen

Die Oktaeder um Co(2) sind skew-kantenverknüpft, und die Oktaeder um Co(3) sind flächenverknüpft. Die Flächenverknüpfung führt zu sehr kurzen Co(3)-Co(3) Abständen von 250 pm. Wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben, zeigen die Co(3) -Atome eine Anomalie bei den thermischen Auslenkungsparametern. Der U_{11} -Wert ist mit 1031 pm^2 extrem hoch und mit einer thermischen Schwingung kaum zu erklären. Die Lage Co(3) wurde deshalb in die Lagen Co(3a) und Co(3b) mit halber Besetzungsdichte aufgespalten. Deren U_{11} -Wert ist mit 553 pm^2 allerdings noch immer sehr hoch.

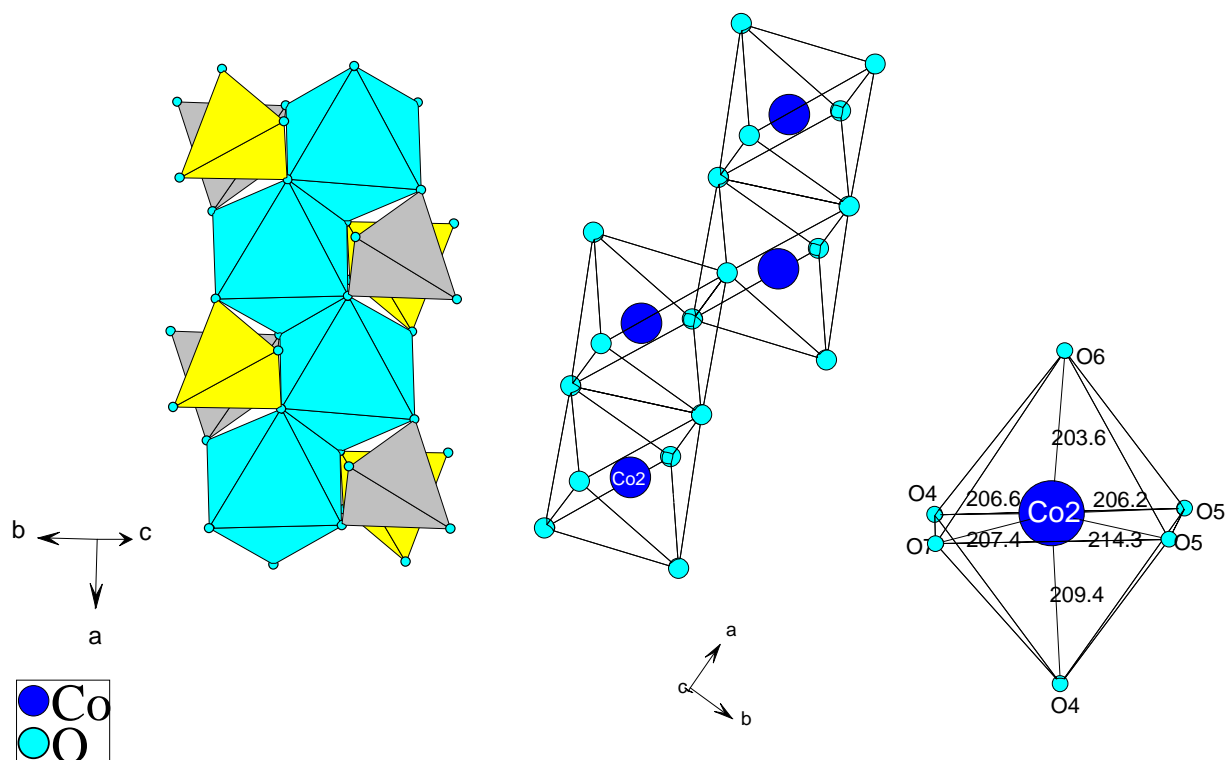


Abb. 6.1.4.3: Kantenverknüpfung zwischen Co(2)O_6 -Oktaedern

Wie Abb. 6.1.4.4 zeigt, verläuft die lange Achse des Co(3)-Schwingungsellipsoids bzw. die Achse des Co(3a, b)-Split-Paares in Richtung des Oktaederstrangs. Schließt man eine reine thermische Schwingung und damit die Lage Co(3) aus, so sind für die tatsächliche Verteilung der Atome auf die Lagen Co(3a) und Co(3b) zwei Möglichkeiten zu diskutieren: Die abwechselnde Besetzung von Co(3a) und Co(3b) in aufeinanderfolgenden Oktaedern eines Strangs, die zu alternierenden Abständen von 210 und 290 pm zwischen den Cobaltatomen führt und die Besetzung von entweder nur Co(3a) oder nur Co(3b) mit gleichbleibenden Abständen von 250 pm. Da im ersten Fall mit 210 pm ein zu kurzer Abstand zwischen den Cobaltatomen aufträte, muß Fall zwei als wahrscheinlicher angesehen werden. Die beobachtete gleichmäßige Verteilung auf Co(3a) und Co(3b) wäre damit zu erklären, daß die Verschiebung der Cobaltatome aus den Zentren der Oktaeder heraus in den einzelnen Strängen in ungeordneter Weise in [100]- und [-100]- Richtung erfolgt. Sie könnte aber auch in Domänen geordnet erfolgen oder innerhalb eines Stranges an Fehlstellen wechseln.

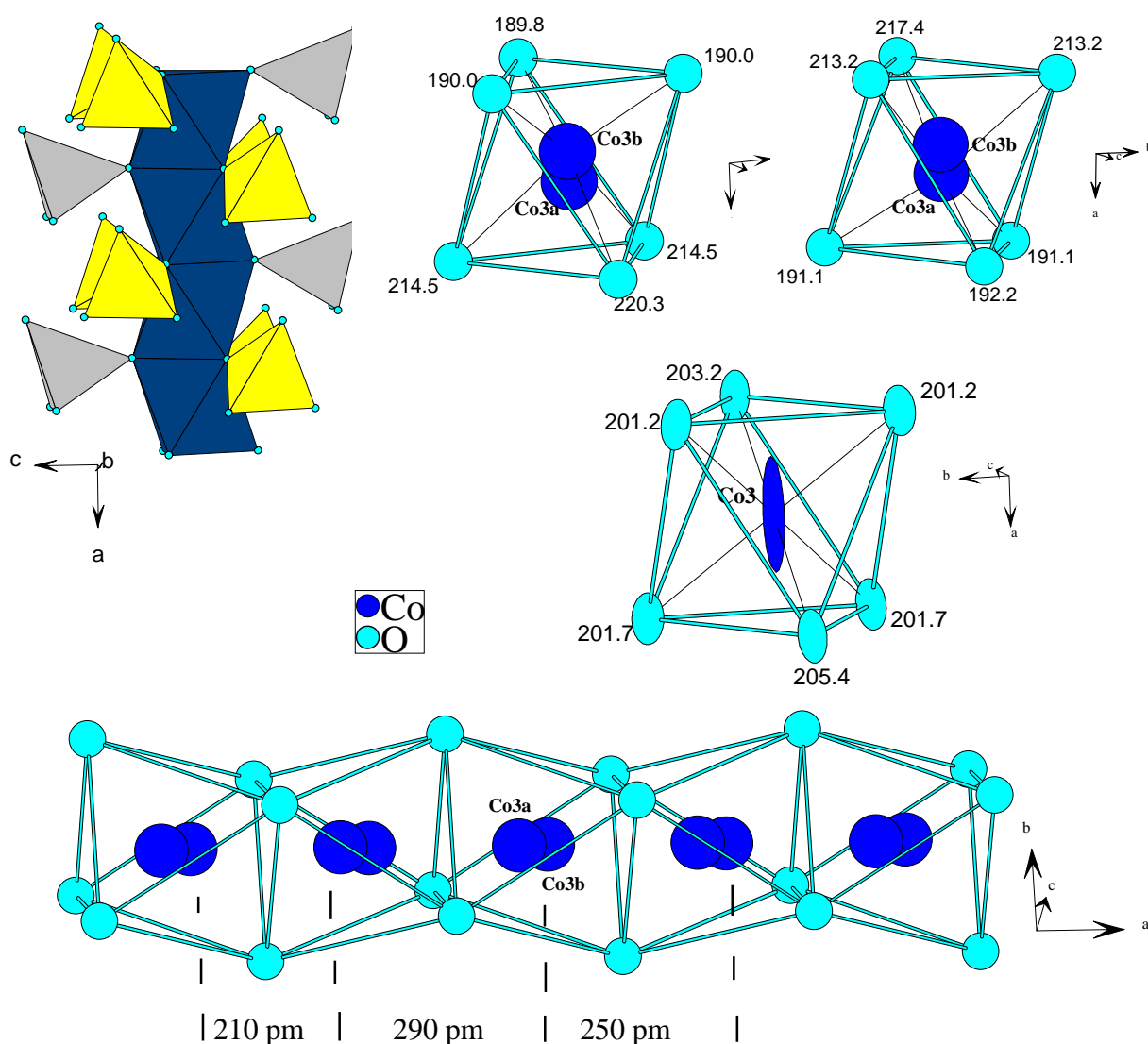


Abb.6.1.4.4: Flächenverknüpfung zwischen Co(3)O_6 -Oktaedern (oben links und unten, überlappende blaue Kugeln: Splitlage Co3a+Co3b, oben rechts: Atomabstände Co3b-O und Co3a-O. Mitte: Darstellung des Oktaeders mit thermischen Ellipsoiden (80%) bei nicht gesplitteter Co3-Lage.

Die Anordnung der drei Arten von Strängen aus CoO_6 -Polyedern ist aus der Projektion der Struktur in Richtung der Stränge (Abb.6.1.4.1) ersichtlich. Jeweils vier Stränge aus Co(2)O_6 -Oktaedern und zwei Stränge aus Co(1)O_6 -Prismen - also aus den Polyedern um die Co^{2+} -Ionen - bilden durch Eckenverknüpfung eine große Röhre. In deren Mitte verläuft ein Strang aus den flächenverknüpften Co(3)O_6 -Oktaedern des dreiwertigen Cobalts. Er ist über VO_4 -Tetraeder mit den Strängen der Röhre verbunden.

Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige VO_4 -Tetraeder. Sie sind in Abb. 6.1.4.5 dargestellt. Die V(1)O_4 -Tetraeder begleiten den Strang aus Co(1)O_6 -Prismen (gelb in Abb. 6.1.4.2) und verknüpfen ihn nach zwei Seiten mit Co(3)O_6 -Oktaedersträngen. Der Strang aus Co(2)O_6 -Oktaedern ist sowohl mit V(1)O_4 - als auch mit V(2)O_4 -Tetraedern (grau in Abb.6.1.4.3) verknüpft, wobei letztere ebenfalls eine Verknüpfung zu dem Oktaederstrang in der Mitte der Röhre herstellen.

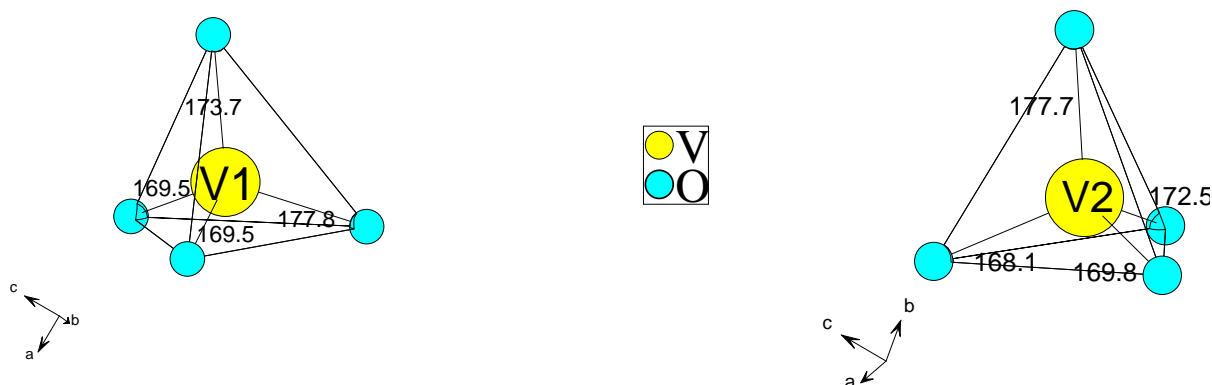


Abb. 6.1.4.5: Koordinationssphären von Vanadiumatome

6.2 Indium(III)-cobalt(II)-vanadat $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$

6.2.1 Darstellung von Einkristallen

Dunkelbraune Einkristalle von $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ entstanden bei der Oxidation einer Legierungen der Zusammensetzung InCo_2V im O_2 -Strom (Korundschiffchen, 72 Stunden bei 800°C , mit $200^\circ/\text{h}$ aufgeheizt und abgekühlt). Die Legierung wurde aus dem zu einer Tablette gepreßten Elementgemenge in einer CASTMATIC-Argon-Lichtbogen-Titangießanlage erschmolzen.

Die EDX-Analyse eines Einkristalls ergab ein Molverhältnis von $\text{In} : \text{Co} : \text{V}$ von $16 : 32 : 52$.

6.2.2 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten eines Einkristalls wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 gemessen. Die Zellbestimmung ergab ein triklinen Kristallsystem.

Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [29] in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Die Verfeinerung der Lageparameter und Temperaturfaktoren mit dem Programm SHELXL97 [30] konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0672 und $WR_2 = 0.1952$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 6.2.2.1 angegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 6.2.2.2 und 6.2.2.3. In Tabelle 6.2.2.4 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel aufgeführt.

Tabelle 6.1.2.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1(Nr. 2)
Gitterkonstanten a [pm]	644.3(3)
b [pm]	685.6(2)
c [pm]	1021.0(4)
α [°]	96.81(3)
β [°]	103.47(4)
γ [°]	101.07(3)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	424.1(3)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 2
Molmasse [g/mol]	561.5
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	4.397
Kristallfarbe	dunkelbraun
Kristallabmessungen [mm^{-1}]	0.15 x 0.07 x 0.05
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich [°]	$4.18 \leq 2\Theta \leq 63.94$
μ (MoK_α) [mm^{-1}]	9.27
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-6 \leq h \leq 6$
k_{\min}, k_{\max}	$-10 \leq k \leq 10$
l_{\min}, l_{\max}	$-8 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
	Kristallgestaltoptimierung
F(000)	519.9
Anzahl der gemessenen Reflexe	4485
Unabhängige Reflexe	2942
Beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	1927
R_{int}	0.0658
Daten / Restraints / Parameter	2942 / 0 / 155
Goodness-of-fit	1.049
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0672$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1180, wR_2 = 0.1952$
Restelektrondichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	-3.87/3.21

Tabelle 6.2.2.2 : Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ (alle Atome auf 2i)

Atom	x	y	z	U_{eq}
In1	0.23748(13)	0.99372(12)	0.22856(9)	130(2)
Co1	0.8216(2)	0.6191(2)	0.16159(15)	70(3)
Co2	0.3067(2)	0.3280(2)	0.49639(16)	94(3)
V1	0.6906(3)	0.0730(2)	0.12352(18)	50(3)
V2	0.2591(3)	0.8257(2)	0.53536(17)	51(3)
V3	0.3272(3)	0.5087(2)	0.20293(18)	61(3)
O1	0.8879(12)	0.9388(10)	0.1637(8)	75(13)
O2	0.1501(12)	0.3214(11)	0.2117(9)	117(4)
O3	0.2747(12)	0.0194(11)	0.4389(8)	103(14)
O4	0.6049(11)	0.3769(10)	0.2754(8)	87(13)
O5	0.8039(13)	0.3115(11)	0.1507(9)	131(15)
O6	0.2590(13)	0.3012(10)	0.2812(8)	95(14)
O7	0.3739(13)	0.9875(12)	0.0651(8)	124(15)
O8	0.6062(13)	0.0656(11)	0.2946(8)	113(14)
O9	0.3736(12)	0.6292(10)	0.4863(8)	81(13)
O10	0.7012(15)	0.5748(13)	0.9600(9)	168(17)
O11	0.0008(14)	0.2832(12)	0.4816(9)	170(17)

Tabelle 6.2.2.3 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] für $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	131(4)	91(3)	164(4)	9(3)	31(3)	30(3)
Co1	56(6)	43(6)	111(7)	14(5)	20(5)	14(4)
Co2	54(6)	39(6)	177(7)	4(5)	24(5)	3(4)
V1	46(7)	21(6)	75(7)	4(5)	2(5)	12(5)
V2	59(7)	18(6)	71(7)	2(5)	0(6)	21(5)
V3	52(7)	21(6)	113(8)	23(6)	17(6)	18(5)
O1	80(3)	20(3)	110(3)	-20(3)	30(3)	20(2)
O2	90(3)	110(3)	180(4)	60(3)	20(3)	90(3)
O3	130(3)	60(3)	210(4)	100(3)	150(3)	50(3)
O4	40(3)	50(3)	210(4)	5(3)	80(3)	10(2)
O5	100(3)	90(3)	190(4)	40(3)	0(3)	10(3)
O6	150(3)	0(3)	160(4)	50(3)	70(3)	10(2)
O7	80(3)	160(4)	110(4)	0(3)	0(3)	30(3)
O8	120(3)	120(3)	120(4)	20(4)	40(3)	60(3)
O9	80(3)	20(3)	120(4)	-20(2)	10(3)	-10(2)
O10	240(4)	140(4)	130(4)	0(3)	20(3)	100(3)
O11	140(4)	110(39)	26ß(5)	0(3)	40(3)	60(3)

Tabelle 6.2.2.4: Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$

In1 -O7	205.9(8)	Co1 -O10	198.7(8)	Co2 -O11	190.3(8)
-O6	208.3(7)	-O2	200.5(8)	-O9	198.6(7)
-O3	208.7(8)	-O4	201.6(7)	-O9	204.7(7)
-O2	210.1(8)	-O5	207.8(8)	-O3	208.5(7)
-O1	213.8(2)	-O1	214.8(7)	-O6	212.7(8)
-O8	225.1(2)			-O4	223.3(2)
O6-In1-O7	101.5(3)	O2-Co1-O10	110.7(4)	O9-Co2-O11	178.9(3)
O7-In1-O3	149.7(3)	O4-Co1-O10	116.8(4)	O9-Co2-O111	99.75(3)
O7-In1-O2	94.9(3)	O5-Co1-O10	89.4(3)	O3-Co2-O11	90.5(3)
O1-In1-O7	111.7(3)	O1-Co1-O10	89.3(3)	O6-Co2-O11	92.8(3)
O8-In1-O7	67.62(3)	O4-Co1-O2	132.2(4)	O4-Co2-O11	93.2(2)
O2-In1-O6	79.3(3)	O5-Co1-O2	91.3(3)	O9-Co2-O9	81.5(2)
O2-In1-O6	162.9(3)	O1-Co1-O2	154.4(4)	O9-Co2-O3	89.2(2)
O1-In1-O6	90.6(2)	O5-Co1-O4	94.2(3)	O6-Co2-O9	87.8(3)
O1-In1-O8	177.2(3)	O1-Co1-O5	170.9(4)	O3-Co2-O9	158.5(3)
				O4-Co2-O3	104.3(3)
V1 -O5	161.9(8)	V2 -O11	165.7(8)	V3 -O10	164.9(8)
-O1	171.1(8)	-O9	173.4(7)	-O6	174.6(6)
-O7	185.1(8)	-O3	174.6(7)	-O4	175.2(7)
-O7	193.7(8)	-O8	175.1(8)	-O2	178.9(7)
-O8	194.9(8)				
O1-V1-O5	109.7(4)	O9-V2-O11	104.2(4)	O6-V3-O10	108.1(4)
O7-V1-O5	101.3(4)	O3-V2-O11	110.0(4)	O4-V3-O10	107.1(4)
O7-V1-O5	119.1(4)	O8-V2-O11	111.5(4)	O2-V3-O10	107.6(4)
O7-V1-O1	98.9(4)	O3-V2-O11	174.7(3)	O6-V3-O4	108.3(4)
O7-V1-O1	131.2(3)	O3-V2-O9	115.1(4)	O6-V3-O2	112.1(4)
O8-V1-O1	94.8(3)	O8-V2-O9	109.1(4)	O6-V3-O9	68.6(3)
O7-V1-O7	75.6(4)	O3-V2-O9	70.5(3)	O2-V3-O4	113.3(4)
O7-V1-O8	151.3(3)	O8-V2-O3	107.1(4)	O4-V3-O9	73.7(3)

6.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 und ist isotyp zu den von Müller-Buschbaum beschriebenen Verbindungen $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ [93] und $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ [94]. Während jedoch dort Zn und Ga bzw. Mg, Zn und Ga in statistischer Verteilung vorliegen, sind In- und Co-Atome geordnet.

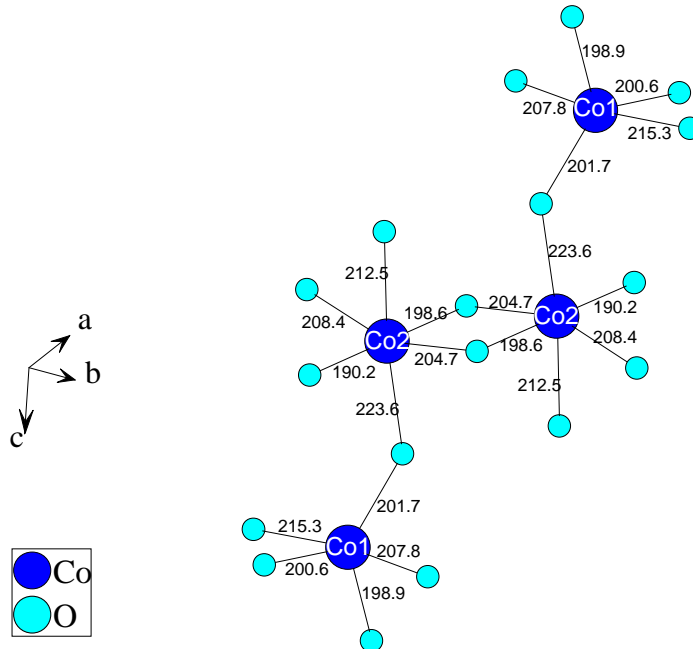


Abb. 6.2.3.1: Koordinationssphären und Verknüpfungen der Cobaltatome

In der Abbildung 6.2.3.1 ist die Umgebung der Cobaltatome dargestellt. Die Koordinationssphäre der Co(2) - Atome ist verzerrt oktaedrisch. Die Co(1) - Umgebung ist verzerrt trigonal-bipyramidal. Die Cobalt-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von 198.9 bis 215.3 pm für Co(1) und von 190.2 bis 223.6 pm für Co(2). Die Co-O-Polyeder sind zu einer isolierten Co_4O_{18} -Einheit verbunden. Dabei verknüpfen die Co(2)O_6 -Oktaeder über eine gemeinsame Kante, und jedes Oktaeder ist mit einer trigonalen Co(1)O_5 -Bipyramide eckenverknüpft.

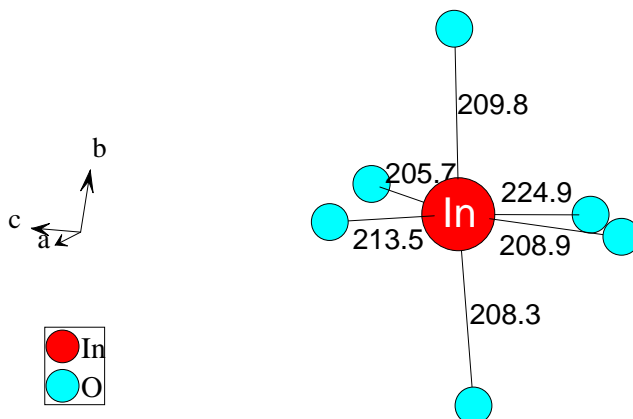


Abb. 6.2.3.2 : Die Koordinationssphäre der Indiumatome

Die Indiumatome sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Indium-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von 205.7 bis 224.9 pm (Abb. 6.2.3.2).

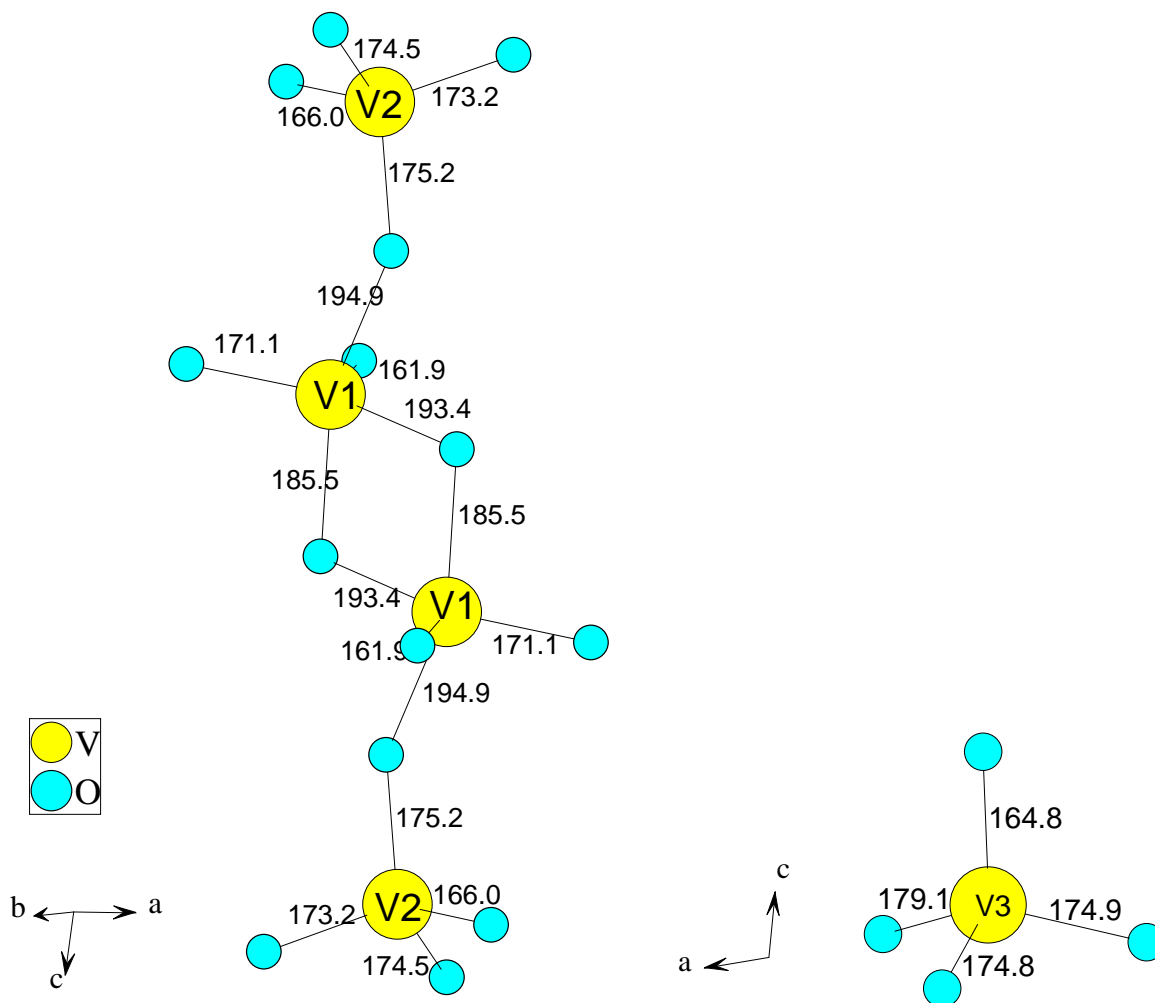


Abb. 6.2.3.3 : Koordinationssphären und Verknüpfung der Vanadiumatome

In Abbildung 6.2.3.3 sind die Umgebungen der drei kristallographisch unterschiedlichen Vanadiumatome dargestellt. Die Koordinationssphären von V(2) und V(3) sind tetraedrisch. Die V(1)-Atome bilden verzerrt trigonale VO_5 -Bipyramiden aus. Die Vanadium-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich zwischen 161.9 und 193.4 pm für V(1), von 166.0 bis 175.2 pm für V(2); und von 164.8 bis 179.1 pm für V(3).

Während die V(3)O_4 -Tetraeder isoliert vorliegen, bilden je zwei V(2)O_4 -Tetraeder und V(1)-Bipyramiden eine V_4O_{14} -Einheit. Darin liegt Kantenverknüpfung zwischen den V(1)O_5 -Polyedern vor, von denen jedes mit einem V(2)O_4 -Tetraeder eckenverknüpft ist. Die Formel der Verbindung kann somit zur Hervorhebung der darin auftretenden Vanadatgruppen in der Form $\text{In}_2\text{Co}_4(\text{VO}_4)_2(\text{V}_4\text{O}_{14})$ geschrieben werden.

Die Verknüpfung zwischen den beschriebenen Co- und V-Baueinheiten zeigt Abb.6.2.3.4. Sie erfolgt ausschließlich über Ecken in der Weise, dass jede Co_4O_{18} -Einheit von vier $\text{V}(3)\text{O}_4$ -Tetraedern und vier V_4O_{14} -Kettenstücken umgeben ist.

Jedes der V_4O_{14} -Kettenstücke ist von vier Co-Einheiten umgeben. Es bindet dabei an zwei Punkten an eine Co_4O_{18} -Einheit und an zwei Punkten an eine andere.

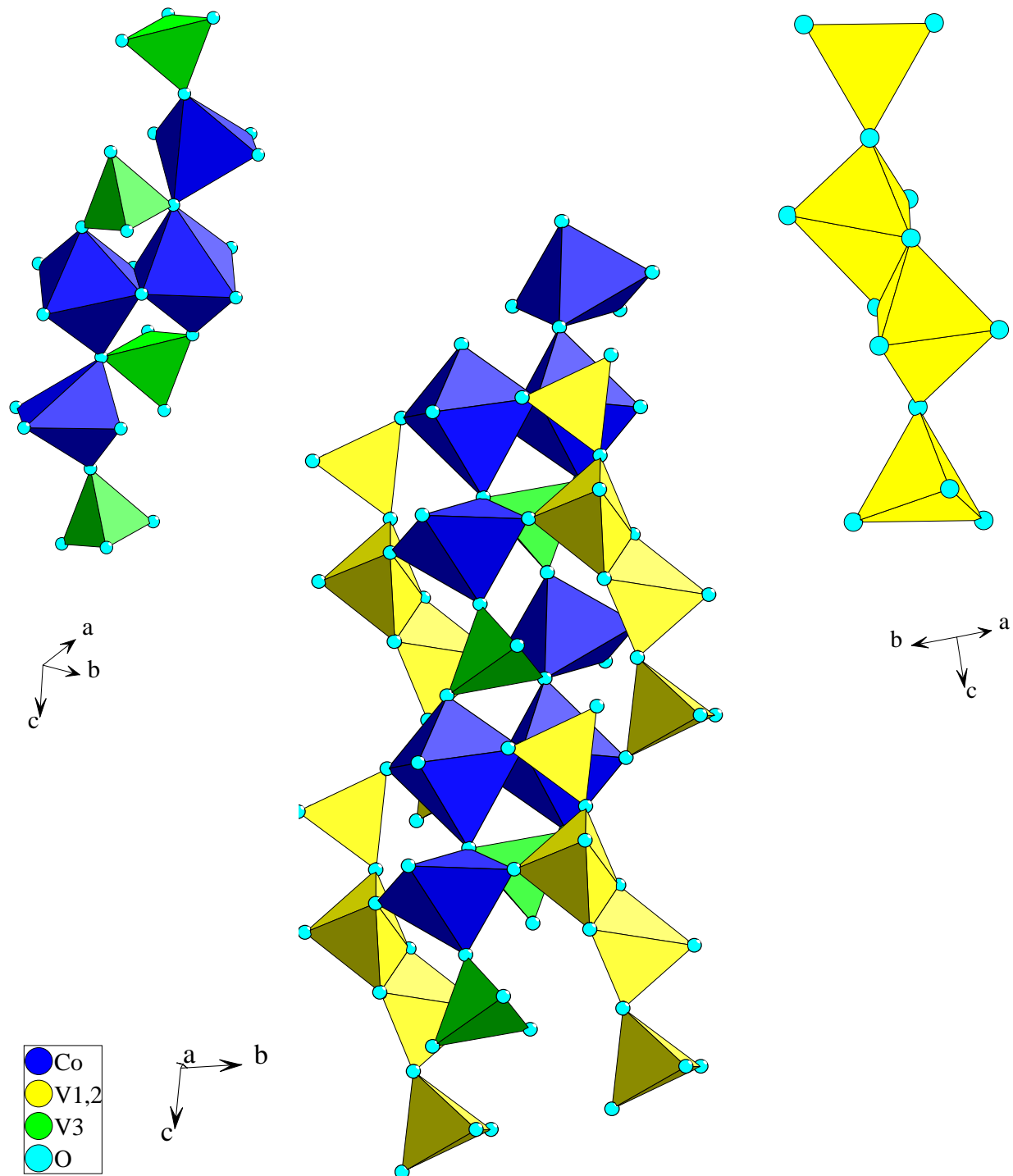


Abb. 6.2.3.4: Verknüpfung zwischen Co_4O_{18} -Einheiten (blau), V_4O_{14} -Kettenstücken (gelb) und $\text{V}(3)\text{O}_4$ -Tetraedern (grün)

Die Gesamtstruktur ist in den Abbildungen 6.2.3.5 und 6.2.3.6 zu sehen, in denen jeweils vier Elementarzellen abgebildet sind. Man erkennt, dass jede Zelle eine Co_4O_{18} - und eine V_4O_{14} -Baueinheit enthält und dass diese Kettenstücke annähernd parallel zu c-Achse ausgerichtet sind.

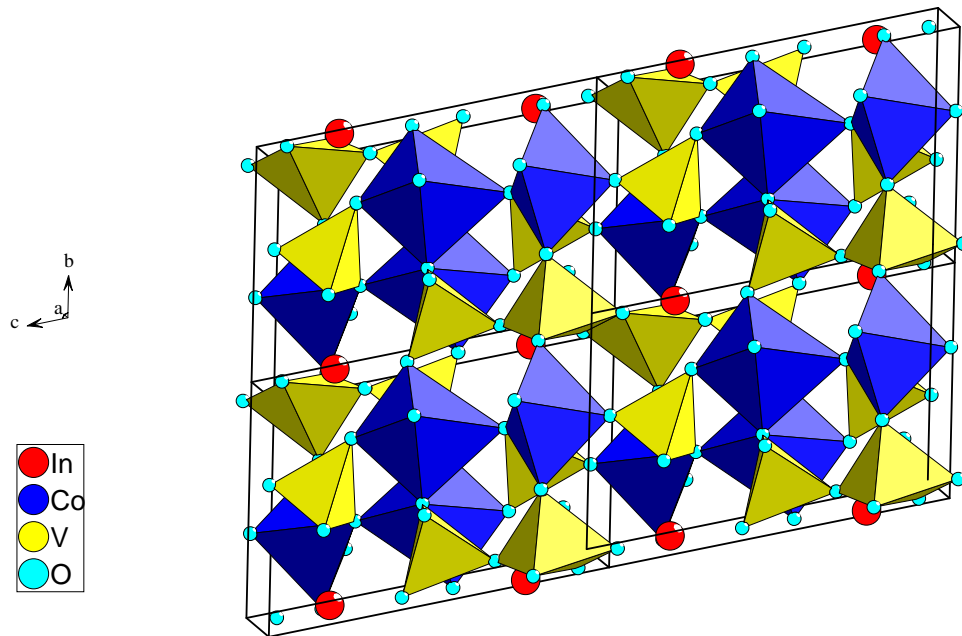


Abb. 6.2.3.5 : Projektion der Kristallstruktur von $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ annähernd in Richtung [100]

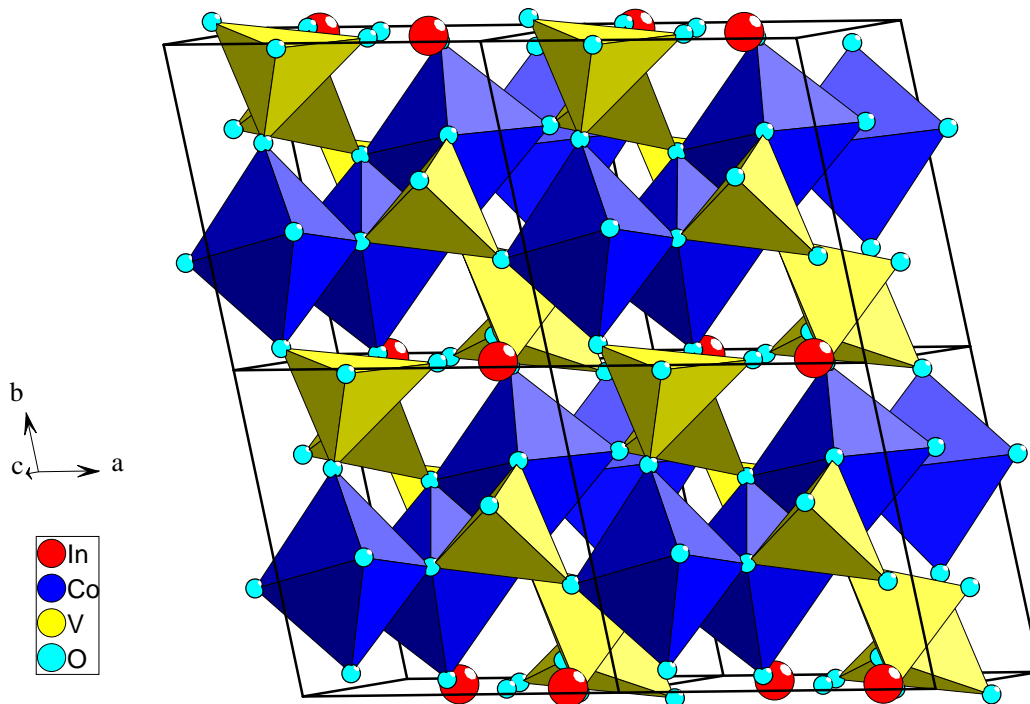


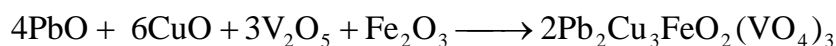
Abb. 6.2.3.6 : Projektion der Kristallstruktur von $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ annähernd in Richtung [001]

7.1 Synthese und Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$

7.1.1 Darstellung von Einkristallen

Ein erster Einkristall der Verbindung $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$ wurde aus dem Oxidationsprodukt einer PbCu_2V -Legierung isoliert. Die EDX-Analyse des leistenförmigen, dunkel-rotbraunen Kristalls ergab ein Molverhältnis $\text{Pb} : \text{Cu} : \text{Fe} : \text{V} : \text{O} = 16 : 32 : 6 : 24 : 22$. Die Strukturbestimmung zeigte, dass eine neue Verbindung vorlag. Das Eisen ist in diesem Fall vermutlich als Verunreinigung des Vanadiums eingeschleppt worden.

Versuche, die Verbindung in größerer Ausbeute durch Oxidation einer Legierung der Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeV}_3$ herzustellen, schlugen fehl. Dagegen entstanden Einkristalle der Verbindung in größerer Menge bei der Umsetzung der Oxide (Korundschiffchen, O_2 -Atmosphäre, mit $200^\circ/\text{h}$ auf 800°C geheizt, nach 48 Stunde mit $150^\circ\text{C}/\text{h}$ abgekühlt) gemäß der Gleichung:



Die Darstellung der Verbindung in reiner Form gelang jedoch nicht.

7.1.2 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten eines Einkristalls der Verbindung $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$ wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 gemessen. Die Zellbestimmung ergab ein orthorhombisches Kristallsystem. Mit den Auslöschungsbedingungen $0kl$ nur mit $k+l=2n$ und $hk0$ nur mit $h=2n$ vorhanden, ergab sich das Beugungssymbol $mmm\text{Pn-a}$, dem die Raumgruppen $\text{Pn}2_1\text{a}$ (Nr. 33) und Pnma (Nr. 62) zugeordnet sind. Die Strukturlösung gelang in der Raumgruppe Pnma (Nr. 62) mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [29].

Dabei blieb allerdings die Zuordnung von Eisen- und Kupferatomen zu den für diese Elemente in Frage kommenden Punktlagen ($1x8d+2x4c$) wegen des geringen Unterschieds zwischen den Elektronenzahlen unsicher.

Die Verfeinerung der Lageparameter und Temperaturfaktoren mit dem Programm SHELXL97 [30] konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0457 und $WR_2=0.0677$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.1.2.1 angegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabelle 7.1.2.2 und 7.1.2.3. In Tabellen 7.1.2.4 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel aufgeführt.

Tabelle 7.1.2.1 : Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten a [pm]	1681.4(8)
b [pm]	594.94(4)
c [pm]	1195.9(3)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1198(2)
Anzahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Molmasse [g/mol]	1037.67
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	5.753
Kristallfarbe	rotbraun
Kristallabmessungen [mm^3]	0.05 x 0.1 x 0.03
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich [$^\circ$]	$4.18 \leq 2\Theta \leq 59.94$
$\mu (\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	36.651
Indexbereich h_{\min}, h_{\max}	$-23 \leq h \leq 23$
k_{\min}, k_{\max}	$-8 \leq k \leq 8$
l_{\min}, l_{\max}	$-16 \leq l \leq 16$
F(000)	1832
Anzahl der gemessenen Reflexe	12700
Unabhängige Reflexe	1725
Beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	1033
$R_{\text{int}} (R\sigma)$	0.213 (0.0926)
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
	Kristallgestaltoptimierung
Daten / Restraints / Parameter	1725 / 4 / 131
Goodness-of-fit	1.070
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0457$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1234$; $wR_2 = 0.0677$
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^2$]	2.10 / -2.67

Tabelle 7.1.2.2 : Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für
 $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Pb1	4c	0.60618(4)	0.2500	0.4494(5)	254.(2)
Pb2	4c	0.56788(4)	0.2500	0.13066(5)	218(2)
Cu1 / Fe1 ^{*)}	8d	0.73416(8)	0.5009(3)	0.2441(1)	104(3)
Cu2 / Fe2 ^{*)}	4c	0.88026(13)	0.7500	0.3254(2)	123(5)
Cu3	4c	0.7618(11)	0.7500	0.4954(2)	180(4)
V1	4c	1.0565(16)	0.7500	0.2089(2)	108(6)
V2	4c	0.88645(18)	0.2500	0.1500(2)	152(6)
V3	4c	0.82603(16)	0.2500	0.4814(2)	159(6)
O1	4c	0.7914(6)	0.7500	0.6470(8)	90(2)
O2	4c	0.7626(6)	0.7500	0.3383(8)	120(2)
O3	8d	1.1179(5)	0.995(1)	0.2153(6)	137(16)
O4	4c	1.0041(7)	0.7500	0.0938(8)	210(3)
O5	4c	0.9939(7)	0.7500	0.3216(8)	240(3)
O6	8d	0.8528(5)	0.0108(1)	0.2173(7)	208(2)
O7	4c	0.7515(7)	0.2500	0.3857(1)	360(4)
O8	4c	0.9844(7)	0.2500	0.1532(9)	280(3)
O9	8d	0.8764(6)	0.0007(19)	0.4692(6)	430(3)
O10	4c	0.8503(7)	0.2500	0.0144(10)	510(5)
O11	4c	0.7854(8)	0.2500	0.6097(12)	360(4)

$$U_{\text{eq}} = 1/3 [U_{11} + U_{22} + U_{33}]$$

^{*)} Populationsparameter: Cu : Fe= 0.67(2) : 0.33(2)

Tabelle 7.1.2.3 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm²] für $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	156(3)	464(5)	142(3)	0	20(3)	0
Pb2	130(3)	325(4)	201(3)	0	-5(3)	0
Cu/Fe1	83(7)	116(6)	112(6)	-23(5)	2(6)	-1(6)
Cu/Fe2	104(11)	148(12)	118(9)	0	-18(8)	0
Cu3	102(10)	372(13)	66(7)	0	-11(8)	0
V1	68(15)	154(14)	101(11)	0	-8(9)	0
V2	92(14)	251(16)	114(12)	0	-11(10)	0
V3	97(14)	179(16)	201(15)	0	7(1)	0
O1	100(5)	100(6)	80(5)	0	30(4)	0
O2	90(6)	120(6)	140(5)	0	-50(4)	0
O3	80(4)	220(4)	110(3)	20(3)	-20(3)	10(4)
O4	70(5)	450(8)	110(4)	0	-60(5)	0
O5	110(6)	500(9)	100(5)	0	10(5)	0
O6	140(5)	210(5)	280(4)	-40(4)	60(4)	-20(4)
O7	10(6)	730(2)	360(8)	0	-30(5)	0
O8	120(7)	520(10)	190(6)	0	20(5)	0
O9	460(7)	570(7)	260(6)	90(4)	10(4)	410(6)
O10	60(6)	1370(2)	100(6)	0	10(5)	0
O11	260(8)	340(9)	490(9)	0	60(7)	0

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})]$$

Tabelle 7.1.2.4: Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$

Pb1-O8	238.9(12)	Pb2-O1	237.7(1)		
-O3x2	249.2(8)	-O3x2	252.8(8)		
-O4	253.6(11)	-O9x2	261.4(8)		
-O7	256.3(12)	-O8	294.3(1)		
-O10x2	315.9(4)	-O5x2	327.4(5)		
O2-Pb1-O8	70.22(2)	O3-Pb2-O1	66.91(2)		
O7-Pb1-O8	131.77(4)	O9-Pb2-O1	72.72(3)		
O7-Pb1-O8	108.98(2)	O8-Pb2-O1	113.79(3)		
O4-Pb1-O3	126.63(2)	O9-Pb2-O3	139.45(3)		
O3-Pb1-O3	74.72(4)	O8-Pb2-O3	61.23(2)		
O4-Pb1-O3	71.88(3)	O5-Pb2-O3	122.87(2)		
O7-Pb1-O4	154.4(4)	O5-Pb2-O3	122.87(2)		
O10-Pb1-O4	90.12(2)	O8-Pb2-O9	145.14(2)		
O10-Pb1-O10	140.5(4)	O5-Pb2-O9	141.58(3)		
		O5-Pb2-O8	75.37(3)		
Cu1/Fe1-O2	192.2(6)	Cu2/Fe2-O5	191.4(12)	Cu3-O2	187.9(9)
-O1	193.9(6)	-O2	198.8(11)	-O1	188.1(9)
-O3	201.(7)	-O6x2	207.2(9)	-O10	190.(2)
-O6	202.5(8)	-O9x2	227.7(9)	-O9x2	245.8(9)
-O11	221.(1)				
-O7	227.6(9)				
O1-Cu1/Fe1-O2	178.32(4)	O2-Cu2/Fe2-O5	176.95(4)	O1-Cu3-O2	164.24(5)
O6-Cu1/Fe1-O2	82.76(4)	O6-Cu2/Fe2-O5	101.98(3)	O10-Cu3-O2	97.25(5)
O11-Cu1/Fe1-O2	86.97(2)	O9-Cu2/Fe2-O5	92.70(4)	O9-Cu3-O2	82.37(3)
O6-Cu1/Fe1-O1	95.61(4)	O6-Cu2/Fe2-O2	79.99(3)	O10-Cu3-O1	98.51(5)
O7-Cu1/Fe1-O1	88.27(3)	O9-Cu2/Fe2-O2	85.00(3)	O9-Cu3-O1	85.11(3)
O6-Cu1/Fe1-O3	71.88(3)	O9-Cu2/Fe2-O6	162.83(4)	O9-Cu3-O10	142.59(2)
O7-Cu1/Fe1-O4	174.97(4)	O9-Cu2/Fe2-O6	88.57(3)	O9-Cu3-O9	74.69(4)
O7-Cu1/Fe1-O11	178.25(2)				
O7-Cu1/Fe1-O11	44.92(2)				
O7-Cu1/Fe1-O7	130.96(2)				
V1-O4	163.57(1)	V2-O8	165.03(1)	V3-O11	168.08(2)
-O5	171.03(1)	-O6x2	172.98(9)	-O7	169.83(1)
-O3x2	179.22(8)	-O10	173.25(9)	-O9x2	171.37(1)
O5-V1-O4	109.40(6)	O6-V2-O8	108.42(3)	O7-V3-O11	108.41(6)
O3-V1-O4	110.30(3)	O6-V2-O5	101.98(3)	O7-V3-O11	106.19(4)
O3-V1-O5	108.78(3)	O10-V2-O8	111.90(5)	O7-V3-O7	107.93(4)
O3-V1-O3	109.26(5)	O10-V2-O6	108.74(4)	O9-V3-O9	119.77(8)

7.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Verbindung $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma. Wie bereits im vorigen Abschnitt festgestellt wurde, erlaubt die Röntgen-Strukturanalyse wegen des geringen Unterschieds in den Elektronenzahlen keine sichere Aussage über die Verteilung von Cu- und Fe-Atomen. Die Atome dieser Elemente besetzen eine achtzählige (8d), oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgebene und zwei vierzählige (4c) Punktlagen.

Unter der plausiblen Annahme, dass die Eisenatome in der Oxidationsstufe 3+ und alle Kupferatome in der Oxidationsstufe 2+ vorliegen, kommt aus Elektroneutralitätsgründen für Eisen nur eine der beiden vierzähligen Punktlagen in Frage, wenn die beiden Atomsorten separiert sind. Von diesen beiden Punktlagen hat eine eine oktaedrische, die andere eine verzerrt trigonal bipyramidale Umgebung. Letztere ist für Fe^{3+} untypisch tritt bei Cu^{2+} aber häufig auf.

Besetzt man die oktaedrisch umgebene Punktlage 4c mit Eisen, so ergibt sich ein relativ niedriger Temperaturfaktor, während gleichzeitig die achtzählige, ebenfalls oktaedrisch umgebene Punktlage 8d bei Besetzung mit Kupfer einen vergleichsweise hohen Temperaturfaktor aufweist (Verhältnis 1:2 für Ueq). Weiterhin ist der mittlere Metall-Sauerstoff-Abstand für die Punktlage 4c mit 209.3 pm größer als der für die Punktlage 8d (206.2 pm). Da aber der Ionenradius von Fe^{3+} (64 pm) etwas kleiner ist als der von Cu^{2+} (69 pm), muß diese Zuordnung als unwahrscheinlich gelten.

Wahrscheinlicher erscheint eine statistische Verteilung von Fe^{3+} - und Cu^{2+} -Ionen auf diese beiden Punktlagen (Cu: Fe=3:2 auf 8d und 2:3 auf 4c). Rechnungen mit dieser Verteilung ergeben ausgeglichene Temperaturfaktoren.

Die Betrachtung der Valenzsummen liefert ein weiteres Argument für eine statistische Verteilung von Eisen- und Kupferatomen, insbesondere auf der Punktlage 8d.

Berechnet man nach der Gleichung von Brown [95] (s. Kap. 3.1.3) für die drei oben genannten Punktlagen aus den Metall-Sauerstoffabständen die Valenzsummen von Fe und Cu, einmal für die alleinige Besetzung mit Cu^{2+} und einmal für die alleinige Besetzung mit Fe^{3+} , so ergeben sich die folgenden Werte:

	8d	4c [oktaed.]	4c [trig.bipyr.]
Fe^{3+}	2.77	2.53	2.47
Cu^{2+}	2.15	1.96	1.94

Für R_0 und N wurden dabei die von Brown [95] tabellierten Werte eingesetzt.

	R_0 [Å]	N
Fe^{3+}	1.780	5.7
Cu^{2+}	1.718	6.0

Die Werte zeigen, dass die Punktlage 8d am ehesten für eine statistische Verteilung von Fe^{3+} - und Cu^{2+} -Ionen in Frage kommt. Die Abweichungen von den idealen Valenzsummen (3 für Fe, 2 für Cu) zeigen, dass die Abstände zu den Sauerstoffatomen für Cu^{2+} etwas zu kurz und für Fe^{3+} etwas zu lang sind. Die Abweichungen sind aber nicht so groß, dass eine Besetzung mit einer der Atomarten ausgeschlossen werden müßte. Bei den beiden vierzähligen Punktlagen deuten die Valenzsummen eher auf eine alleinige Besetzung mit Cu^{2+} hin. Am ungünstigsten für ein Fe^{3+} -Ion ist offenbar die trigonal bipyramidal umgebene Punktlage 4c mit einer Valenzsumme von nur 2.47. Nimmt man eine statistische Verteilung ausschließlich auf 8d an, so müßte diese Punktlage, da die Elementarzelle vier Fe-Atome enthalten muß, je zur Hälfte von Fe^{3+} - und Cu^{2+} -Ionen besetzt sein. Die mittlere Valenzsumme betrüge dann 2.5, was gut mit dem Mittelwert von 2.15 und 2.77 übereinstimmt. Die Strukturverfeinerung ergab für dieses Modell jedoch schlechtere R-Werte und ungleichmäßigere Temperaturfaktoren als für eine statistische Verteilung auf 8d und die oktaedrisch umgebene Punktlage 4c, jeweils im Verhältnis Cu: Fe=2: 1. Deshalb ist diese Verteilung in der nachfolgenden Strukturbeschreibung zugrundegelegt.

In Abb.7.1.3.1 sind die Umgebungen der Cu- bzw. Fe-Atome dargestellt. Mit Cu/Fe(1) werden die Atome der Punktlage 8d bezeichnet (grün), mit Cu/Fe(2) die der oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgebenen Punktlage 4c (grün) und mit Cu3 die der verzerrt trigonal bipyramidal umgebenen Punktlage 4c (blau).

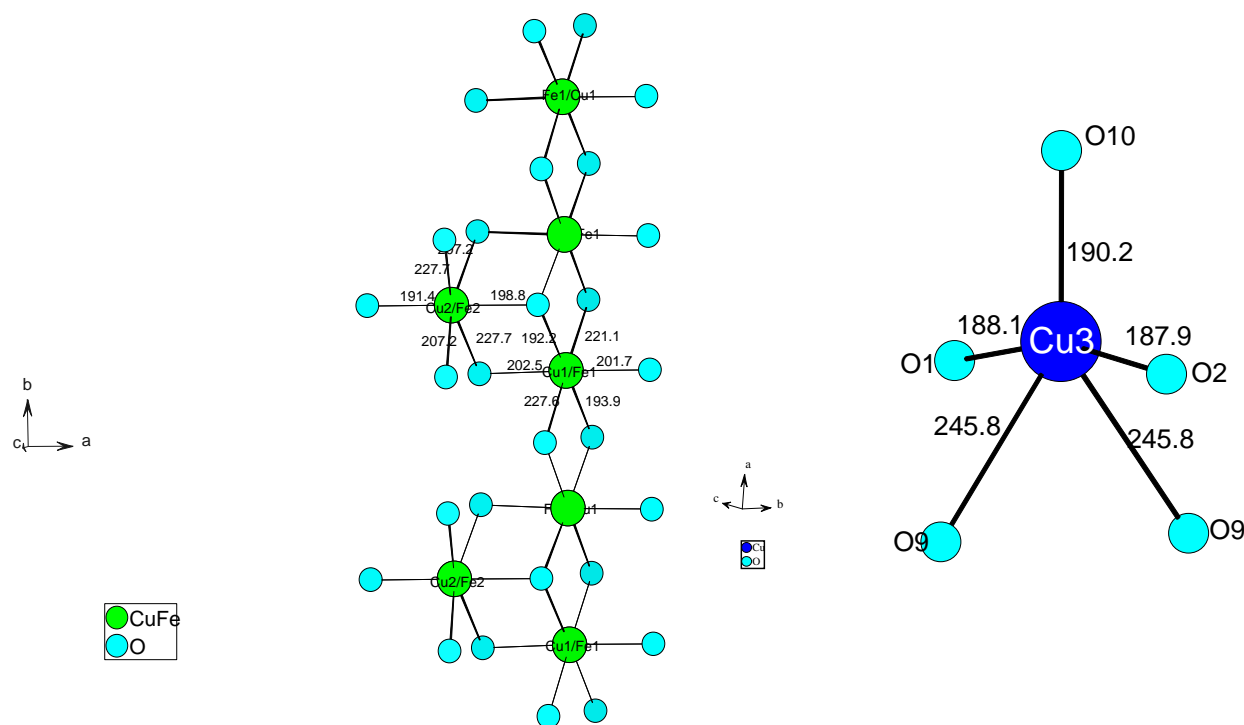


Abb. 7.1.3.1: Koordinationssphären und Verknüpfungen der Cu/Fe- und Cu-Atome in der $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$ -Struktur

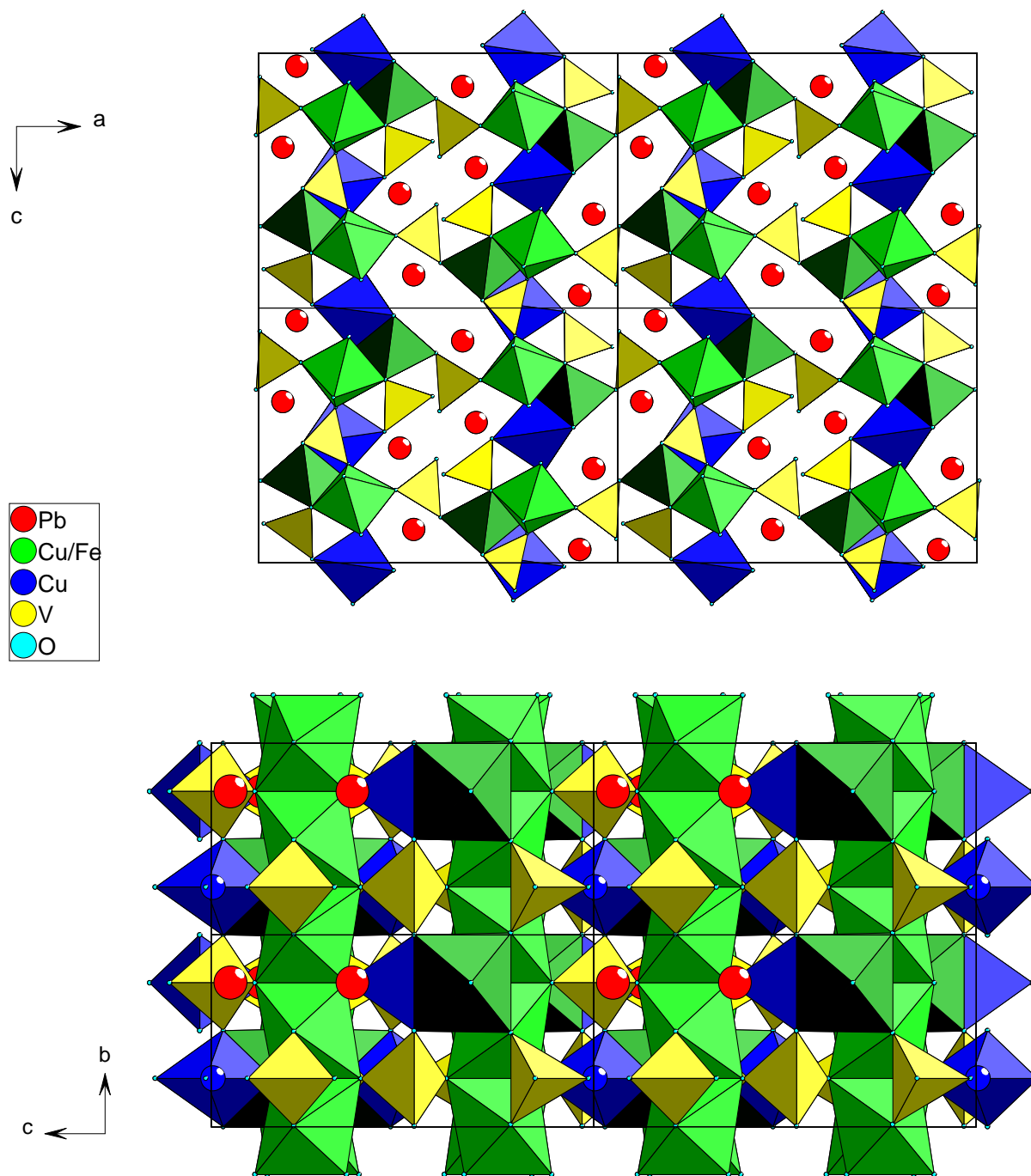


Abb 7.1.3.2: Projektionen der Struktur von $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$ in Richtung $[010]$ (oben) und in Richtung $[100]$ (unten)

Die Abbildung 7.1.3.2 zeigt die Projektionen der Struktur längs $[010]$ (oben) und längs $[100]$ (unten). Man erkennt, dass die Bleiatome (rot) in Kanälen mit langgestrecktem Querschnitt liegen, die in $[010]$ -Richtung verlaufen. Sie liegen am Rande des Kanals, während die Mitte frei bleibt. Vermutlich sind dorthin die $6s^2$ -Elektronenpaare der Pb^{2+} -Ionen gerichtet.

An der Projektion entlang $[010]$ erkennt man ferner, dass die Polyeder um Cu und Fe zu Schichten parallel (100) verknüpft sind, die durch Vanadatgruppen (gelb) verbrückt werden. Eine dieser Schichten ist mit den umgebenden VO_4 -Tetraedern in Abb. 7.1.3.3 isoliert dargestellt.

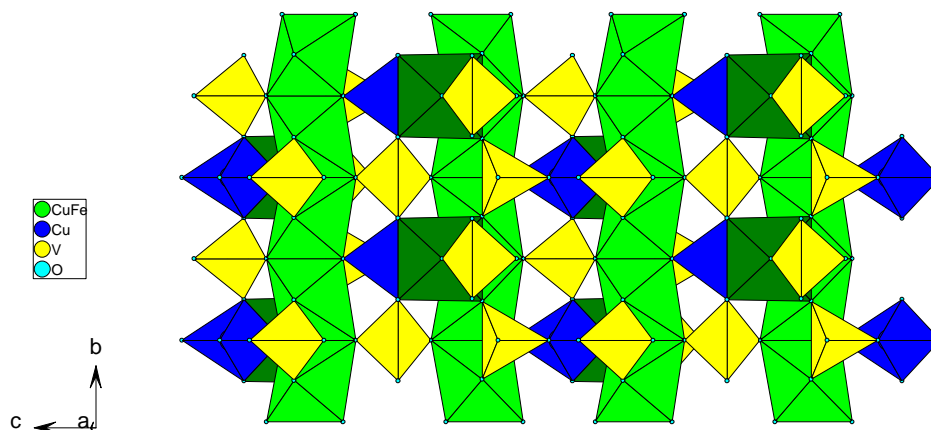


Abb. 7.1.3.3: Parallel (100) verlaufende Schicht aus Polyedern um Cu/Fe-(grün) und Cu-Atomen (blau) mit den umgebenden VO_4 -Tetraedern (gelb)

Ketten aus trans-kantenverknüpften Oktaedern (grün) verlaufen in b-Richtung. Sie enthalten die Cu/Fe(1)-Atome der Punktlage 8d, zwischen denen mit 296 pm ein relativ kurzer Abstand besteht. Seitlich an diese Ketten angelagert sind die Oktaeder um Cu/Fe(2) (Abstand Cu/Fe(1)-Cu/Fe(2): 303 pm) und die verzerrten trigonalen Bipyramiden um Cu (3). Letztere verknüpfen die Ketten in c-Richtung miteinander. Genauer sieht man die Art der Verknüpfung aller Polyeder im Abb. 7.1.3.4 und in der Stereozeichnung (Abb. 7.1.3.5).

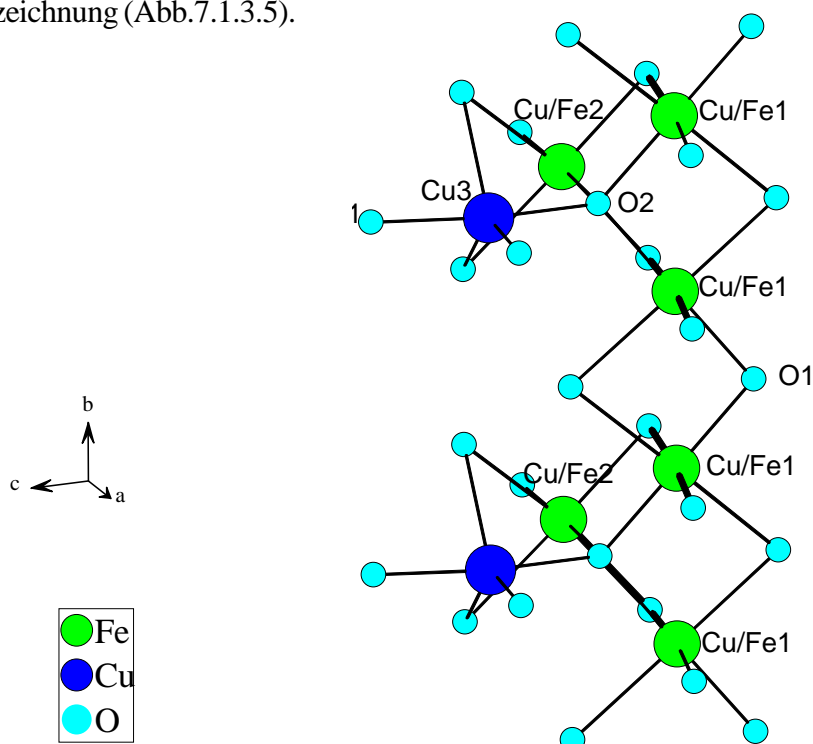


Abb. 7.1.3.4: Ketten aus trans-kantenverknüpften Cu/Fe(1)O_6 -Oktaedern (grün) und verzerrten trigonalen Cu(3)O_5 -Bipyramiden

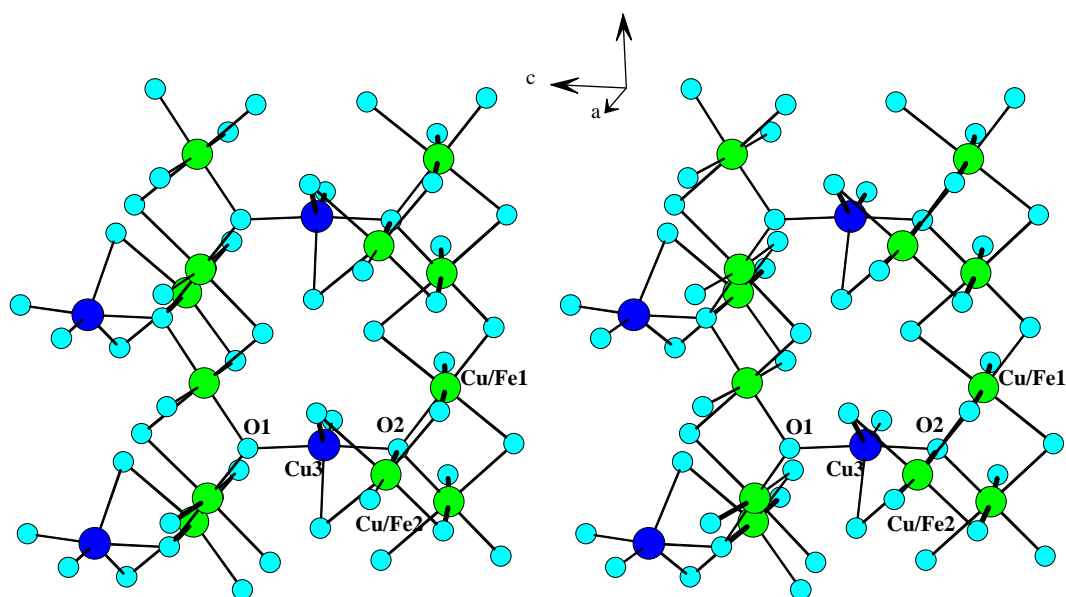


Abb. 7.1.3.5: Verknüpfung der Polyeder um Cu und Cu/Fe zu einer Schicht parallel (100) als Stereozeichnung

Die Oktaeder um Cu/Fe(2) sind mit zwei benachbarten Oktaedern um Cu/Fe(1) kantenverknüpft, wodurch sich ein aus drei Cu/Fe- und vier O-Atomen bestehender, verzerrter Würfel ergibt, an dem eine Ecke fehlt. An dieses Gebilde schließt sich die verzerrte trigonale Bipyramide um Cu(3) an. Sie hat eine gemeinsame Dreiecksfläche mit dem Oktaeder um Cu/Fe2, wodurch sich ein sehr kurzer Abstand von 285 pm zwischen den Metallatomen ergibt (Abb. 7.1.3.6). Das vierbindige, allen vier Polyedern gemeinsame Sauerstoffatom O(2) gehört keiner VO_4 -Gruppe an. Gleiches gilt für das Sauerstoffatom O(1), über das die $\text{Cu}(3)\text{O}_5$ -Gruppe mit der benachbarten Oktaederkette eckenverknüpft ist.

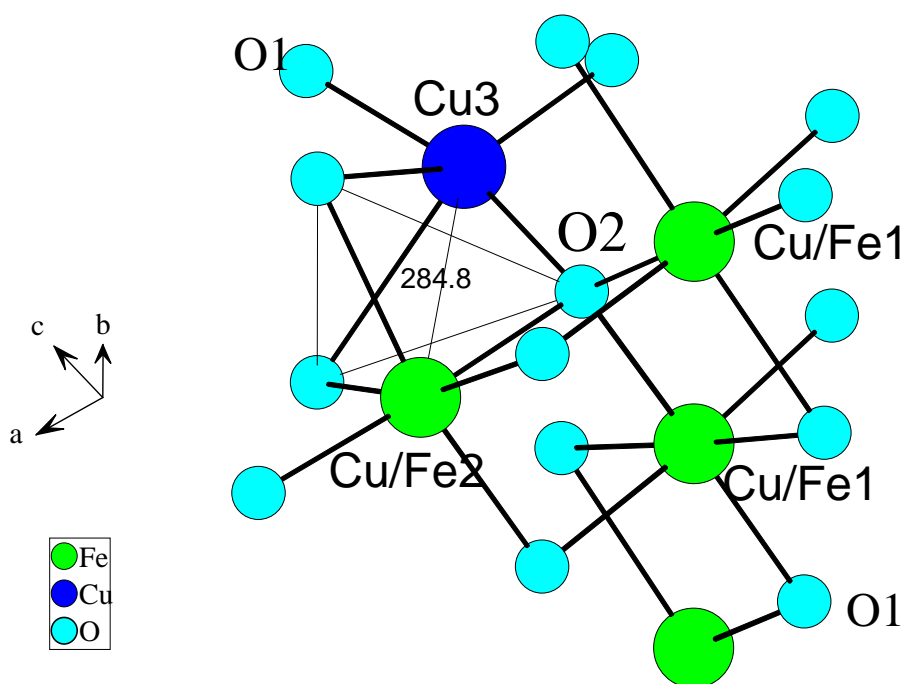


Abb. 7.1.3.6: Flächenverknüpfung der trigonalen Bipyramide $\text{Cu}(3)\text{O}_5$ mit dem Oktaeder $\text{Cu/Fe}(2)\text{O}_6$

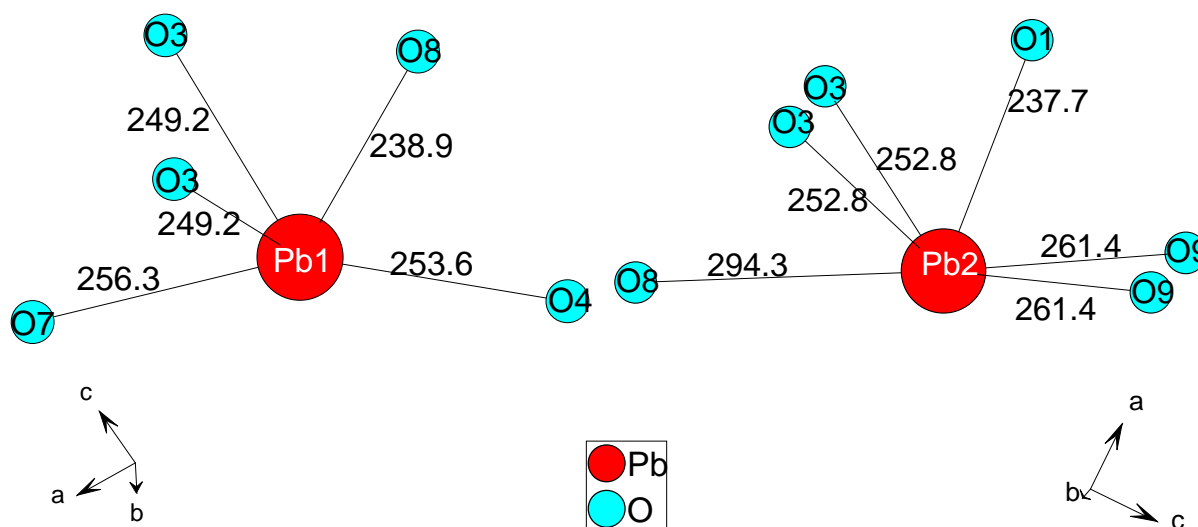


Abb. 7.1.3.7: Die Umgebung der Bleiatome

Die Umgebung der Bleiatome ist in Abb. 7.1.3.7 gezeigt. Da jeweils eine Hemisphäre frei ist, kann auf Stereoaktivität der freien Elektronenpaare geschlossen werden.

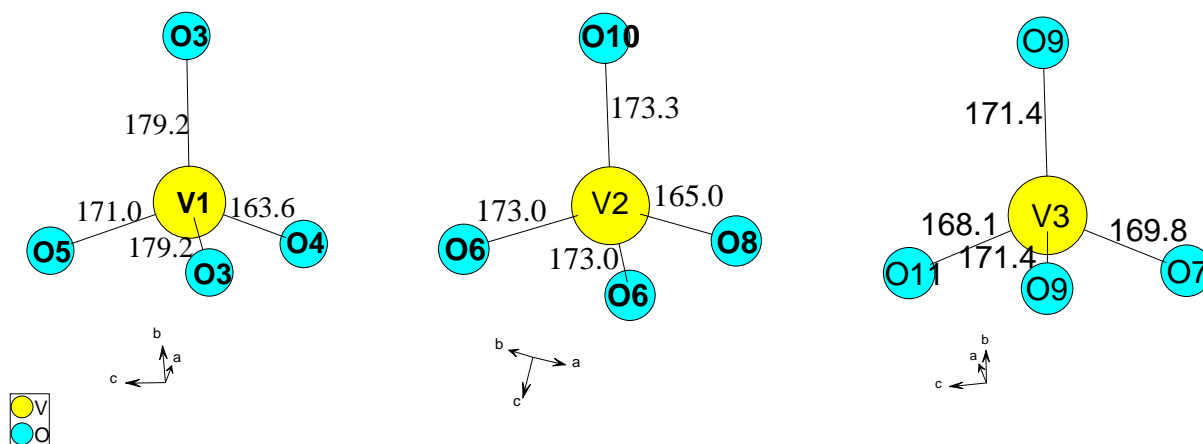


Abb. 7.1.3.8: Koordinationssphären der Vanadiumatome in der Verbindung $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$

Die VO_4 -Tetraeder sind in Abb. 7.1.3.8 dargestellt. Am stärksten verzerrt sind das $\text{V}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder mit V-O-Abständen zwischen 164 und 179 pm und das $\text{V}(3)\text{O}_4$ -Tetraeder mit Winkeln von 106° bis 120° .

8 Blei-kupfer(II)-metatellurat(VI)-Synthese und Kristallstruktur von $\text{PbCu}(\text{TeO}_5)$

8.1.1 Darstellung von Einkristallen

Grüne Einkristalle von $\text{PbCu}(\text{TeO}_5)$ entstanden bei der Oxidation einer PbCu_2Te -Legierung (Korundschiffchen, 72h 800°C, mit 200°/h aufgeheizt und abgekühlt).

Die EDX-Analyse ergab ein Molverhältnis von Pb: Cu : Te von 1: 4.26: 3.05 .

8.1.2 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten eines Einkristalls der Verbindung $\text{PbCu}(\text{TeO}_5)$ wurden mit einem Imaging-Plate-Diffraction-System (Fa.Stoe) gemessen. Die Verbindung erwies sich als triklin.

Die Strukturlösung gelang mit den Direkten Methoden im Programm SHELXS97 [29] in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Die Verfeinerung von Lageparametern und Temperaturfaktoren mit dem Programm SHELXL97 [30] konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0675 und $WR_2 = 0.178$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 8.1.2.1 angegeben. Die Lageparameter und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 8.1.2.2 und 8.1.2.3. In Tabelle 8.1.2.4 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel aufgeführt.

Tabelle 8.1.2.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{PbCu}(\text{TeO}_5)$

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten a [pm]	643.08(11)
b [pm]	1131.73(17)
c [pm]	1230.84(19)
α [°]	107.92(2)
β [°]	90.94(2)
γ [°]	90.38(2)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	852.17(2)
Anzahl der Formeleinheiten	Z = 8
Molmasse [g/mol]	478.33
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	7.457
Kristallfarbe	grün
Kristallmessungen [mm^3]	0.1 x 0.02 x 0.25
Meßtemperatur [K]	293(2)
Meßbereich [°]	$4.18 \leq 2\Theta \leq 54.99$
μ (MoK_α) [mm^{-1}]	51.03
Indexbereich $h_{\text{max}}, h_{\text{min}}$	$-8 \leq h \leq 8$
$k_{\text{max}}, k_{\text{min}}$	$-15 \leq k \leq 15$
$l_{\text{max}}, l_{\text{min}}$	$-16 \leq l \leq 16$
F(000)	1624
Anzahl der gemessenen Reflexe	10242
Unabhängige Reflexe	3625
Beobachtete Reflexe [$I_0 > 2\sigma(I)$]	2254
R_{int}	0.0846
Absorptionskorrektur	Ψ -scan
	Kristallgestaltoptimierung
Daten / Restraints / Parameter	3625 / 0 / 296
Goodness-of-fit	1.003
R-Werte [$I_0 > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0675$
R-Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0997$; $wR_2 = 0.1780$
Restelektronendichte [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	6.39 / -4.71

Tabelle 8.2.2 : Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren [pm^2] für $\text{PbCu}(\text{TeO}_5)$

Atom	Lage	x	y	z	Ueq
Pb1	2i	0.9867(1)	0.5622(1)	0.1757(1)	265(3)
Pb2	2i	0.4902(1)	0.44794(9)	0.3283(1)	227(3)
Pb3	2i	0.0139(2)	0.9443(1)	0.3228(1)	250(3)
Pb4	2i	0.5126(2)	0.06011(9)	0.1793(1)	257(3)
Cu1	2i	0.2571(5)	0.2370(3)	0.5048(3)	182(7)
Cu2	2i	0.1946(5)	0.7413(3)	0.9989(3)	188(7)
Cu3	1g	0	0.5000	0.5000	175(9)
Cu4	2i	0.6917(6)	0.7580(3)	0.9924(3)	202(7)
Cu5	1f	0.5000	0	0.5000	177(9)
Te1	1a	0	0	0	150(5)
Te2	2i	0.2358(3)	0.7432(1)	0.4999(1)	167(4)
Te3	2i	0.4697(3)	0.7643(1)	0.2474(1)	166(4)
Te4	1e	0.5000	0.5000	0	152(5)
Te5	2i	0.9488(3)	0.7454(1)	0.7469(1)	171(4)
O1	2i	0.9816(3)	0.6504(2)	0.4613(2)	210(4)
O2	2i	0.4451(3)	0.6493(2)	0.9618(2)	190(4)
O3	2i	0.4814(3)	0.8445(2)	0.5325(1)	190(4)
O4	2i	0.0193(3)	0.9188(2)	0.8384(2)	240(4)
O5	2i	0.6180(3)	0.8343(1)	0.1555(1)	260(5)
O6	2i	0.3926(3)	0.6029(2)	0.5025(2)	270(5)
O7	2i	0.7001(3)	0.7412(2)	0.8304(1)	190(4)
O8	2i	0.0771(3)	0.8887(2)	0.4995(1)	240(4)
O9	2i	0.9516(3)	0.8449(2)	0.0279(2)	250(4)
O10	2i	0.2868(3)	0.6838(2)	0.3327(2)	260(5)
O11	2i	0.1996(3)	0.7684(2)	0.6671(2)	220(4)
O12	2i	0.4003(3)	0.9272(1)	0.3402(2)	240(4)
O13	2i	0.1168(4)	0.6727(1)	0.8354(2)	350(5)
O14	2i	0.2021(3)	0.4701(2)	0.0120(2)	240(4)
O15	2i	0.4735(3)	0.4117(1)	0.8376(1)	220(4)
O16	2i	0.2931(2)	0.9712(1)	0.0099(2)	200(4)
O17	2i	0.1262(3)	0.4207(1)	0.3515(2)	280(5)
O18	2i	0.2096(3)	0.7566(1)	0.1638(2)	220(4)
O19	2i	0.7126(2)	0.7539(2)	0.3337(2)	240(5)
O20	2i	0.2169(3)	0.1768(2)	0.3421(2)	270(5)

Tabelle 8.2.3 : Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} [pm^2] für PbCoTeO_5

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb1	351(6)	216(6)	245(7)	96(5)	19(4)	-25(4)
Pb2	329(6)	177(5)	192(7)	84(5)	24(4)	-31(4)
Pb3	347(6)	218(6)	209(7)	100(5)	25(4)	12(4)
Pb4	356(6)	165(5)	266(7)	92(5)	-14(5)	-26(4)
Cu1	330(18)	135(15)	94(17)	54(14)	90(12)	-8(12)
Cu2	276(16)	147(15)	155(18)	68(14)	19(12)	-7(11)
Cu3	29(2)	130(2)	120(3)	50(2)	69(17)	6(16)
Cu4	316(18)	162(15)	137(18)	58(14)	34(12)	-45(12)
Cu5	280(2)	110(2)	150(3)	6(2)	28(17)	-23(16)
Te1	269(12)	98(10)	98(12)	50(10)	34(8)	-20(8)
Te2	251(9)	112(7)	152(10)	60(7)	31(6)	-14(6)
Te3	280(9)	110(8)	121(9)	52(7)	27(6)	-7(6)
Te4	276(12)	100(10)	89(12)	41(10)	35(8)	-12(8)
Te5	290(9)	106(8)	126(9)	46(7)	21(6)	-20(6)
O1	300(10)	110(8)	270(12)	120(9)	30(8)	-30(7)
O2	210(8)	130(8)	320(12)	230(9)	0(7)	20(6)
O3	310(10)	170(9)	170(11)	150(9)	-80(7)	-70(7)
O4	520(12)	30(8)	180(11)	40(8)	-110(8)	-190(7)
O5	720(14)	20(8)	0(10)	-50(8)	190(8)	110(8)
O6	590(13)	140(9)	160(11)	140(9)	10(9)	60(8)
O7	310(10)	190(9)	70(10)	4(8)	110(7)	10(7)
O8	580(13)	130(9)	30(10)	50(8)	-40(8)	20(8)
O9	300(10)	280(10)	210(12)	130(10)	-10(8)	-40(8)
O10	620(14)	130(9)	0(10)	-40(9)	130(8)	-60(8)
O11	240(9)	340(11)	100(10)	90(9)	-50(7)	-30(8)
O12	620(14)	20(8)	0(10)	-110(8)	120(8)	-10(7)
O13	660(15)	0(8)	390(15)	60(10)	50(11)	20(8)
O14	350(11)	280(10)	120(11)	120(9)	120(8)	-40(8)
O15	500(12)	70(8)	30(10)	-90(8)	40(8)	-110(7)
O16	90(8)	170(8)	310(12)	40(9)	-40(7)	40(6)
O17	490(12)	40(8)	320(13)	90(9)	40(9)	50(7)
O18	420(11)	100(8)	100(11)	-20(8)	100(8)	80(7)
O19	90(8)	470(12)	320(12)	350(11)	0(7)	80(7)
O20	540(13)	90(9)	200(12)	80(9)	60(9)	180(8)

Tabelle 8.2.4 : Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] für PbCu(TeO₅)

Pb1 -O11	239.01(2)	Pb2 -O16	243.77(2)		
-O8x2	240.10(2)	-O7	258.27(2)		
-O13	244.34(2)	-O16	259.73(2)		
-O6	268.94(2)	-O13	267.12(2)		
-O15	296.33(2)	-O20	281.35(2)		
O8-Pb1-O11	73.18(1)	O16-Pb2-O16	66.94(1)		
O6-Pb1-O11	106.53(1)	O20-Pb2-O16	101.12(1)		
O8-Pb1-O8	67.83(1)	O1-Pb2-O7	162.28(1)		
O13-Pb1-O8	136.35(1)	O20-Pb2-O16	152.95(1)		
O6-Pb1-O8	103.75(5)	O16-Pb2-O7	84.31(1)		
O13-Pb1-O8	114.09(6)	O20-Pb2-O13	57.23(1)		
O6-Pb1-O8	151.91(6)	O7-Pb2-O16	85.52(1)		
Pb3 -O19	242.67(2)	Pb4 -O10	247.31(2)		
-O19	251.96(2)	-O10	249.99(2)		
-O14	265.44(2)	-O9	250.58(2)		
-O17	270.31(2)	-O14	274.39(2)		
-O15	275.72(2)	-O20	286.09(2)		
O19-Pb3-O19	67.07(1)	O10-Pb4-O10	66.52(1)		
O14-Pb3-O19	77.73(1)	O9-Pb4-O10	73.95(1)		
O15-Pb3-O19	99.90(1)	O14-Pb4-O10	101.47(1)		
O15-Pb3-O19	150.09(1)	O20-Pb4-O10	109.76(1)		
O17-Pb3-O14	160.36(1)	O9-Pb4-O10	103.68(1)		
O15-Pb3-O14	55.06(1)	O4-Pb4-O10	164.01(1)		
O17-Pb3-O19	86.20(1)	O20-Pb4-O16	67.23(1)		
Cu1 -O2x2	189.40(1)	Cu2 -O1x2	193.01(1)	Cu3 -O1	191.50(1)
-O9x2	197.52(1)	-O9x2	197.52(1)	-O20	197.52(1)
				-O2x2	197.08(1)
O1-Cu1-O1	180.00(0)	O1-Cu2-O1	180.00(0)	O20-Cu3-O1	82.04(1)
O12-Cu1-O1	92.51(1)	O9-Cu2-O1	93.50 (1)	O12-Cu3-O1	92.51(1)
				O12-Cu3-O20	162.73(1)
Cu4 -O5	190.66(1)	Cu5 -O3	191.31(1)		
-O13	194.23(1)	-O15	193.39(1)		
-O3	196.29(1)	-O17	197.57(1)		
-O7	198.37(2)	-O14	198.40(2)		
O13-Cu4-O5	94.29(1)	O5-Cu5-O3	174.34(1)		
O3-Cu4-O5	171.45(1)	O17-Cu5-O3	86.78(1)		
O3-Cu4-O13	89.16(2)	O14-Cu5-O17	158.77(2)		

Te1 -O3x2	191.41(2)	Te2 -O5x2	191.13(2)	
-O6x2	194.52(2)	-O16x2	191.58(2)	
-O19x2	195.34(2)	-O4x2	193.94(2)	
O3-Te1-O3	180.00(0)	O1-Te2-O5	180.00(0)	
O6-Te1-O3	93.03(1)	O16-Te2-O5	91.98(1)	
O6-Te1-O6	180.00(0)	O16-Te2-O16	180.00(0)	
				Te5 -O17 188.20(2)
				-O20 191.40(2)
Te3 -O7	184.13(2)	Te4 -O1x2	190.87(2)	-O13 192.31(2)
-O12x2	190.43(2)	-O2x2	193.52(2)	-O11 193.85(1)
-O14	193.19(2)	-O8x2	199.12(2)	-O18 195.94(1)
				-O4 197.68(2)
O12-Te3-O7	91.46(1)	O2- Te4-O8	93.06(1)	O20-Te5-O17 178.03(1)
O14-Te3-O7	94.69(1)	O10-Te4-O8	179.4(1)	O13-Te5-O17 94.52(1)
O14-Te3-O12	172.74(1)	O2- Te4-O1	176.12(1)	O13-Te5-O20 86.52(1)

8.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Das Blei-kupfer-metatellurat(VI) $\text{PbCu}(\text{TeO}_5)$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1. Die Struktur enthält jeweils fünf kristallographisch unabhängige Cu- und Te-Atome und vier unabhängige Pb-Atome. Die Telluratome sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Oktaeder bilden, wie Abb. 8.1.3.1 zeigt, durch abwechselnde trans- und cis-Eckenverknüpfung eine Achter-Einfachkette mit der Abfolge ($\text{Te1-Te5-Te2-Te3-Te4-Te3-Te2-Te5/Te1...}$).

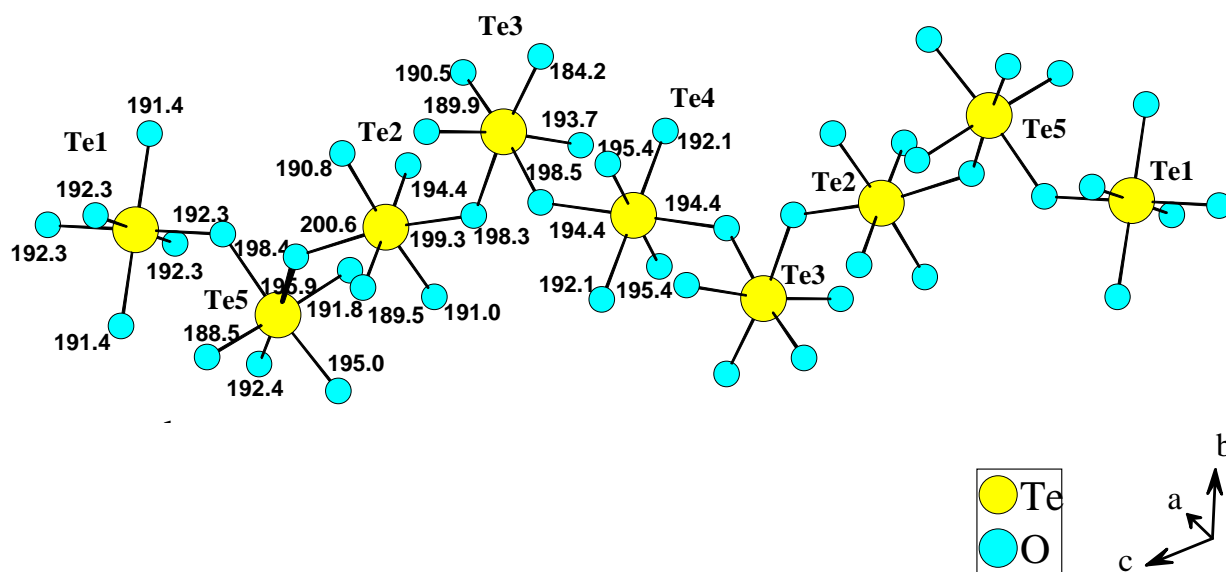


Abb. 8.1.3.1: Achter-Einfachkette aus abwechselnd trans- und cis-eckenverknüpften TeO_6 -Oktaedern

Die Tellur-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich von 191.6 bis 194.2 pm für Te(1), von 191.7 bis 199.2 pm für Te(2); von 184.7 bis 198.7 pm für Te(3), von 192.1 bis 195.7 pm für Te (4), und von 188.3 bis 197.4 pm für Te(5).

Die fünf unabhängigen Kupferatome sind annähernd quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen umgeben. Dabei sind die Quadrate um Cu(3) und Cu(5) nur wenig, die um Cu(1), Cu(2) und Cu(4) stärker verzerrt. Die CuO_4 Gruppen bilden durch trans-Eckenverknüpfung zwei isolierte, kristallographisch unabhängige Ketten (Abb.8.1.3.2).

Die Kupfer-Sauerstoff-Abstände liegen im Bereich zwischen 191.9 und 196.2 pm für Cu(1), von 190.7 bis 197.8 pm für Cu(2); von 190.5 bis 196.4 pm für die Cu(3), von 190.4 bis 198.1 pm für Cu(4) und von 192.5 bis 198.5 pm für Cu(5).

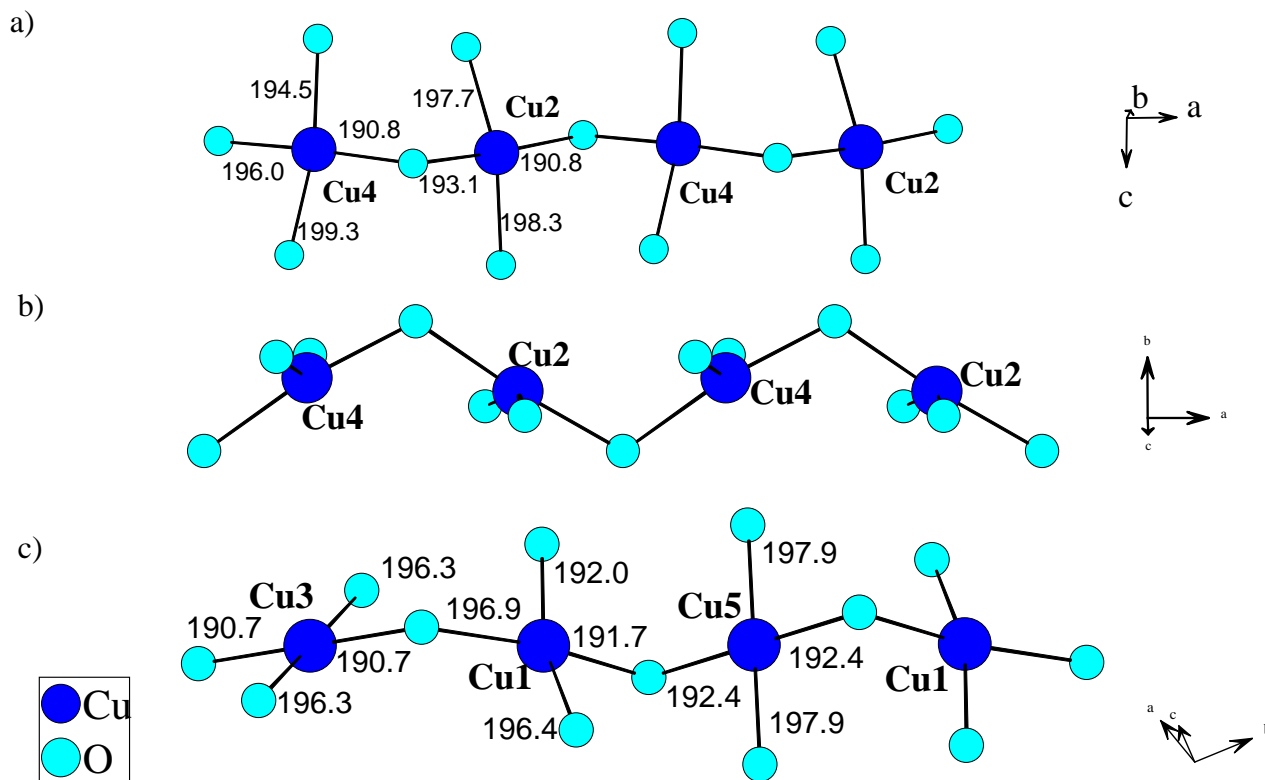


Abb. 8.1.3.2: Zwei unabhängigen Ketten aus trans-eckenverknüpften, quadratisch planaren

CuO_4 -Gruppen (Cu(3), Cu(5) wenig verzerrt, Cu(1), Cu(2), Cu(4) stärker verzerrt)

a) Zweier-Einfachkette der Abfolge Cu(2), Cu(4) entlang [100]

b) die gleiche Kette in anderer Perspektive

c) Vierer-Einfachkette der Abfolge Cu(3), Cu(1), Cu(5), Cu(1) entlang [1-10]

Eine Vierer-Einfachkette der Abfolge Cu(1), Cu(5), Cu(1), Cu(3) verläuft entlang [1-10] und die Zweier-Einfachketten (zwei pro Elementarzelle) der Abfolge Cu(2), Cu(4) verlaufen im [100]-Richtung. Abbildung 8.1.3.3 zeigt ihre Anordnung in der Elementarzelle in einer Stereozeichnung.

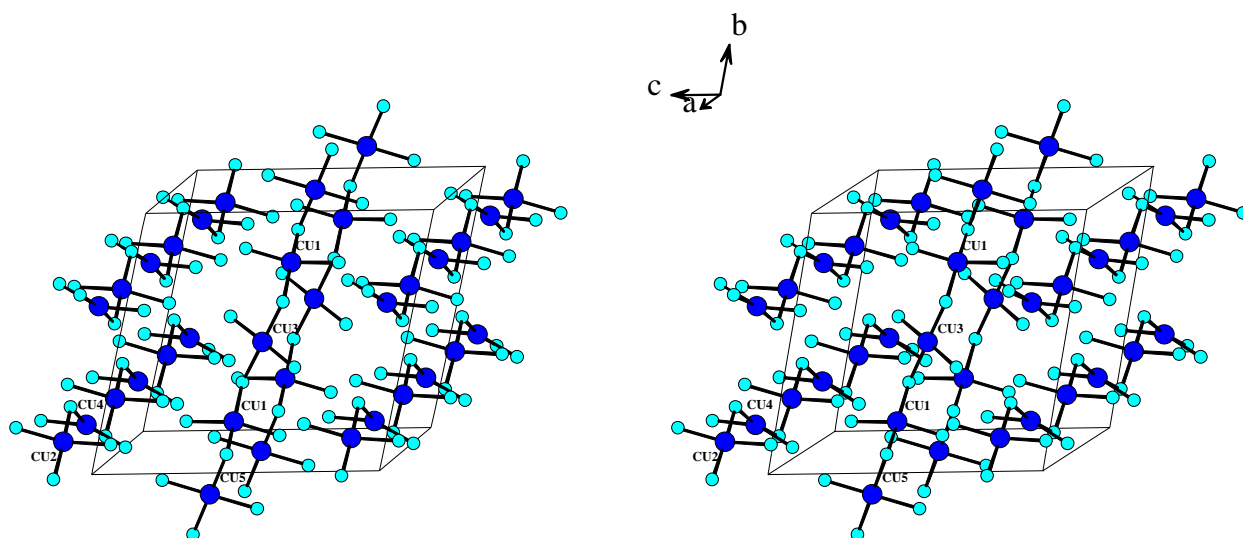


Abb. 8.1.3.3: Stereozeichnung der Anordnung der Ketten aus eckenverknüpften, quadratisch planaren CuO_4 -Einheiten

In Abbildung 8.1.3.4 sind die Koordinationssphären der Bleiatome dargestellt. Pb(1) ist von drei Sauerstoffatomen (O(14)x2, O(18)) mit Abständen zwischen 243.5 und 264.8 pm und drei weiter entfernten (O(10), O(13), O(15)) mit Abständen zwischen 269.5 und 298.3 pm umgeben. Pb(2) ist von drei Sauerstoffatomen (O(6)x2, O(17)) mit Abständen zwischen 238.6 und 242.4 pm und drei weiter entfernten (O(7), O(10), O(15)) mit Abständen zwischen 270.5 und 296.4 pm umgeben. Pb(3) ist von drei Sauerstoffatomen (O(8)x2, O(12)) mit Abständen zwischen 245.9 und 251.4 pm und drei weiter entfernten (O(4), O(18), O(20)) mit Abständen zwischen 273.8 und 287.4 pm umgeben. Pb(4) ist von vier Sauerstoffatomen (O(5), O(7), O(16)x2) mit Abständen zwischen 243.3 und 258.5 pm und drei weiter entfernten (O(11), O(12), O(20)) mit Abständen zwischen 281.6 und 293.3 pm umgeben.

In allen vier Bleiatomen ist die Umgebung sehr unsymmetrisch und von einer Kugelsymmetrie weit entfernt. Bedingt durch das freie $6s^2$ -Elektronenpaar wird nur eine Hemisphäre der Kugel durch Atome besetzt.

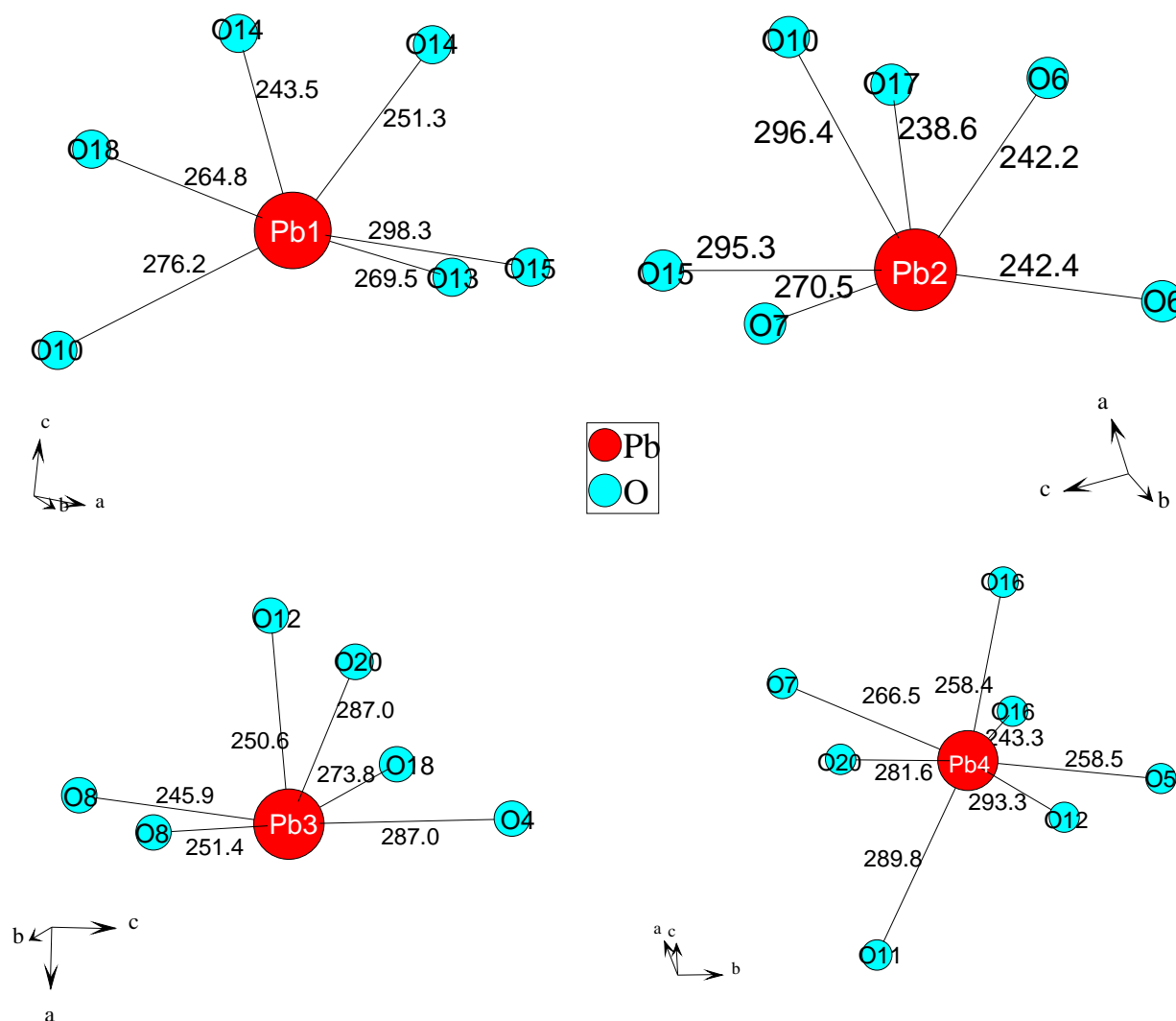


Abb. 8.1.3.4: Die Koordinationssphären der Bleiatome

In den Abbildungen 8.1.3.5 und 8.1.3.6 ist der Gesamtstruktur als Projektion entlang der a-Achse bzw. in [101]-Richtung gezeichnet. Man erkennt, dass die Bleiatome jeweils an den Rändern von Kanälen liegen, deren Inneres Platz für die freien Elektronenpaare bietet.

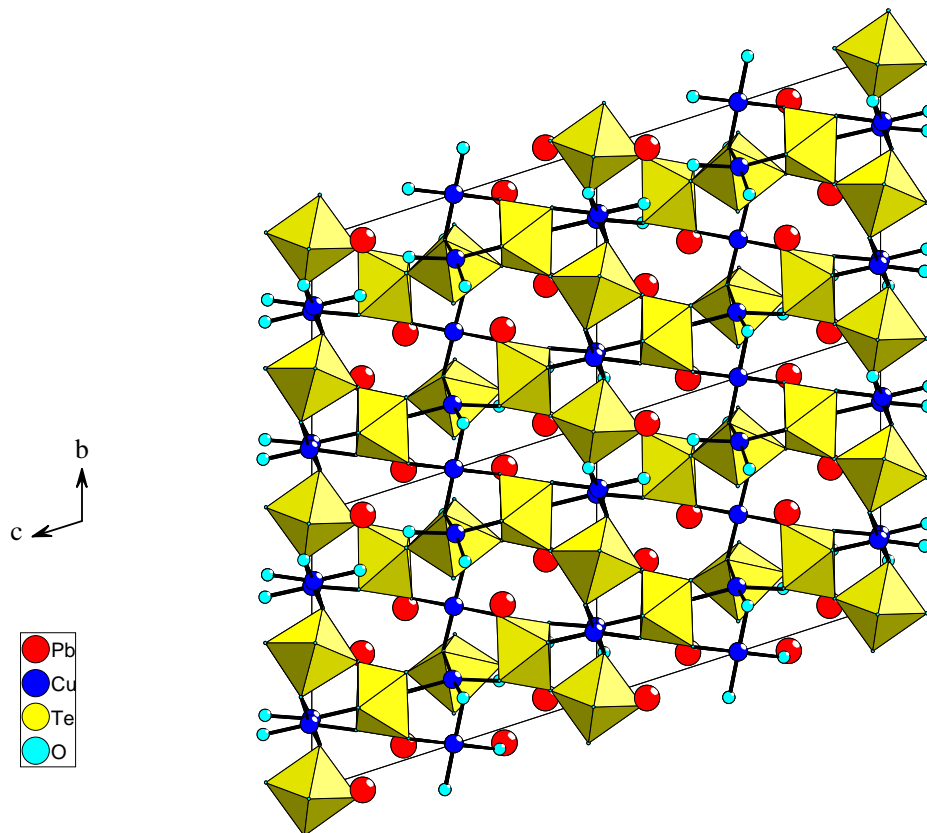


Abb. 8.1.3.5: Projektion der PbCuTeO_5 -Struktur entlang $[100]$

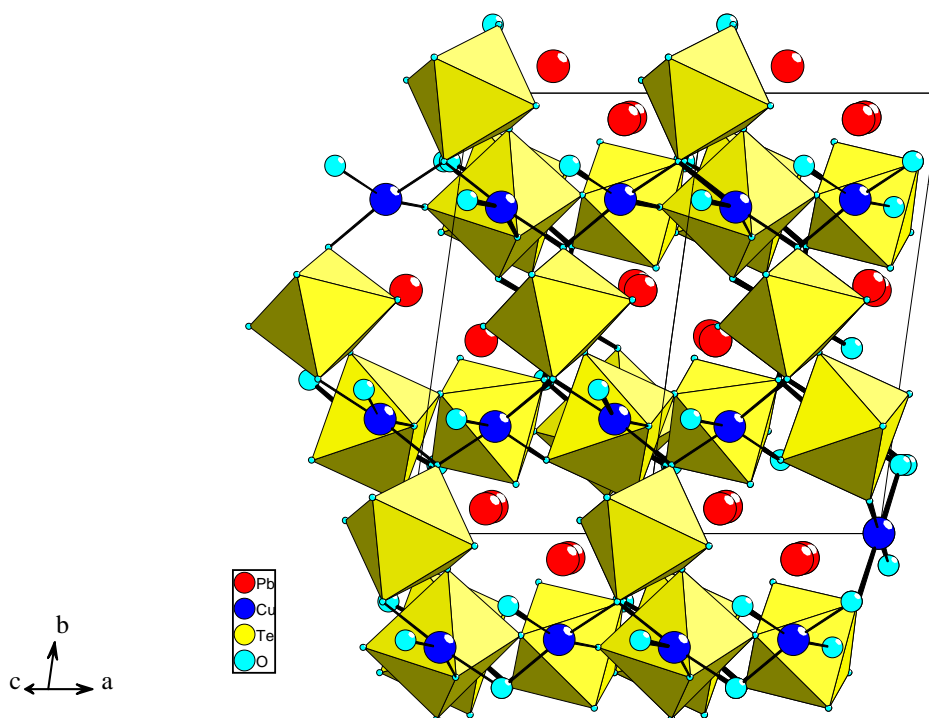


Abb. 8.1.3.6: Projektion der PbCuTeO_5 -Struktur entlang $[101]$

9. Zusammenfassung

Durch Oxidation abgeschreckter, heterogener Legierungen in den Dreistoffsystemen (Pb, In, Tl) / Co / (P, As, V) sowie Tl / Fe / As und Pb / Cu / (V, Te) mit Sauerstoff wurden Einkristalle neuer, multinärer Phosphate, Arsenate und Vanadate und eines Tellurats erhalten. Die Legierungen wurden durch Aufschmelzen der Elementgemenge in Quarzglasampullen unter Argon und Abschrecken in Eiswasser oder nach dem Lichtbogen-Schmelzverfahren hergestellt. Ihre Gefügestrukturen wurden in einem Raster-Elektronenmikroskop und durch Röntgenfluoreszenzanalyse charakterisiert und ihr Oxidationsverhalten in Vorversuchen mit Hilfe der Differenzthermoanalyse und der Thermogravimetrie untersucht. Oxidationen im präparativen Maßstab erfolgten anschließend mit Mengen von ca. 1 g in Korundschiffchen in einer O₂-Strömungsapparatur. Aus den Reaktionsprodukten konnten Einkristalle von 13 neuen Verbindungen isoliert werden. Die Strukturen wurden mit Röntgen-Einkristallmethoden bestimmt und die Zusammensetzungen durch Röntgenfluoreszenzanalyse abgesichert. Die Darstellung der Verbindungen in phasenreiner Form gelang nicht. In der nachfolgenden Tabelle sind die strukturell aufgeklärten, neuen Verbindungen zusammengestellt.

Phosphate:

Verbindung	Farbe	Kristallsystem, Raumgruppe	a [pm] α [°]	b [pm] β [°]	c [pm] γ [°]	Strukturtyp
TiCoPO ₄	blau	monoklin, P2 ₁	873.33(1)	547.58(1) 90.07(1)	891.29(2)	TiZnPO ₄
TiCo(PO ₃) ₃	gelb	orthorhom., Pbcm	514.91(1)	1193.7(1)	1306.0(2)	CoNH ₄ (PO ₃) ₃
InCoOPO ₄	dunkelrot	orthorhom., Pnma	664.4(1)	753.8(1)	768.6(2)	α -Fe ₂ OPO ₄
Pb ₂ Co(PO ₄) ₂	blau	monoklin, P2 ₁ /c	529.9(3)	1551.5(3) 90.5(5)	847.97(6)	Ba ₂ Ni(PO ₄) ₂

Arsenate:

Verbindung	Farbe	Kristallsystem, Raumgruppe	a [pm] α [°]	b [pm] β [°]	c [pm] γ [°]	Strukturtyp
TiCoAsO ₄	blau	monoklin, P2 ₁	894.74(1)	562.14(1) 90.77(1)	901.05(1)	TiZnPO ₄
InCo ₆ (AsO ₄) ₅	violet	monoklin, P2 ₁ /c	665.15(1)	1808.69(3) 98.09(1)	1270.51(5)	neu
PbCo ₂ (AsO ₄) ₂	dunkelrot	tetragonal I4 ₁ cd	1234.2(2)	1234.2(2)	842.3(2)	SrCo ₂ V ₂ O ₈
Tl ₄ Fe ₇ O ₂ (AsO ₄) ₆	schwarz	monoklin, I2/m	1729.1(10)	588.8(10) 96.42(3)	1186.1(3)	neu

Vanadate:

Verbindung	Farbe	Kristallsystem, Raumgruppe	a [pm] α [°]	b [pm] β [°]	c [pm] γ [°]	Strukturtyp
$\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)$	rotbraun	orthorhomb., Pnma	1614.7(8)	594.94(4)	1195.9(3)	neu
$\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$	schwarz	orthorhomb., Pnma	499.85(1)	1027.84(2)	1730.96(3)	$\text{Cu}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_6$
$\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_3$	blauschwarz	tetragonal I4 ₁ cd	1234.80(1)	1234.70(1)	844.10(1)	$\text{SrCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$
$\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$	dunkelbraun	triklin, P-1	644.3(3) 96.81(2)	685.6(2) 103.47(4)	1021.10(4) 101.07(3)	$\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$

Tellurat:

Verbindung	Farbe	Kristallsystem, Raumgruppe	a [pm] α [°]	b [pm] β [°]	c [pm] γ [°]	Strukturtyp
$\text{PbCu}(\text{TeO}_5)$	grün	triklin, P-1	643.08(1) 107.92(2)	1131.73(2) 90.94(2)	1230.84(2) 90.38(2)	neu

TiCoPO₄ bzw. **TiCoAsO₄** sind isotyp zu **TlZnPO₄** bzw. **TlZnAsO₄**. Die Struktur gehört zur Gruppe der aufgefüllten Tridymit-Varianten und ist der Icmn-Untergruppe zuzuordnen. Allseits eckenverknüpfte CoO₄- und PO₄- bzw. AsO₄-Tetraeder bilden darin ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen, in denen sich die Thalliumatome befinden (Abb. 9.1).

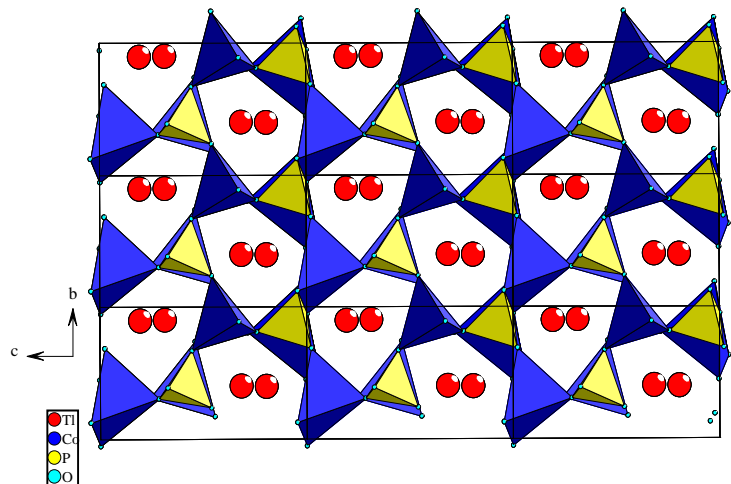


Abb. 9.1 Projektion der Struktur von **TiCoAsO₄** in Richtung [100]

Durch die Strukturbestimmung an einem Einkristall des bereits bekannten Metaphosphats **TiCo(PO₃)₃** konnte die bisher nur vermutete Zugehörigkeit zum **NH₄Co(PO₃)₃**-Typ bestätigt werden. Die Struktur enthält gewellte Ketten aus eckenverknüpften PO₄-Tetraedern, die durch CoO₆-Oktaeder dreidimensional vernetzt werden (Abb. 9.2).

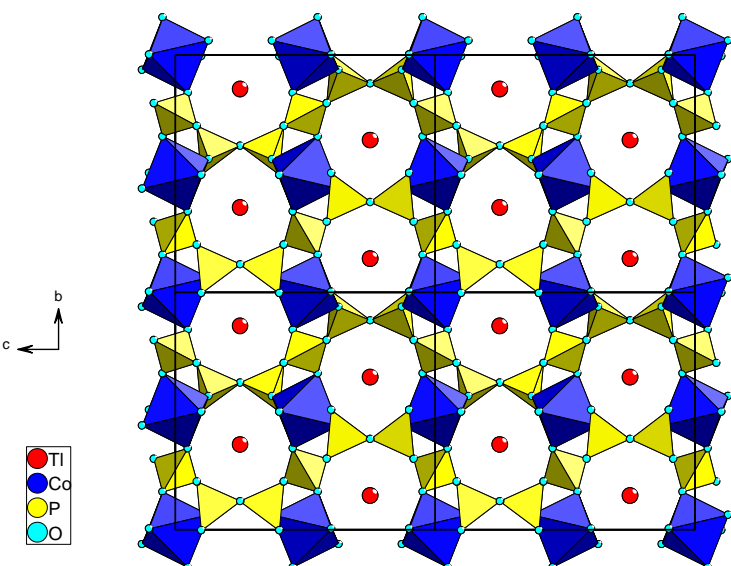


Abb. 9.2 : Projektion der Struktur von **TiCo(PO₃)₃** in Richtung (100)

InCoOPO₄ kristallisiert wie InCuOPO₄ in der α -Fe OPO -Struktur (Abb. 9.3). Die Indiumatome sind jedoch nicht oktaedrisch, wie in der Kupferverbindung, sondern quadratisch pyramidal koordiniert (Abb. 9.4).

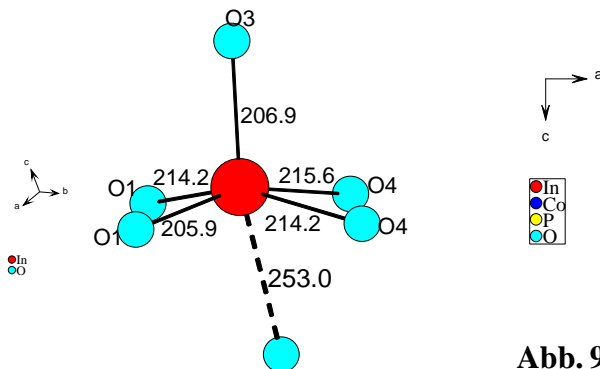


Abb. 9.4:
Koordinations-
sphäre der
Indiumatome

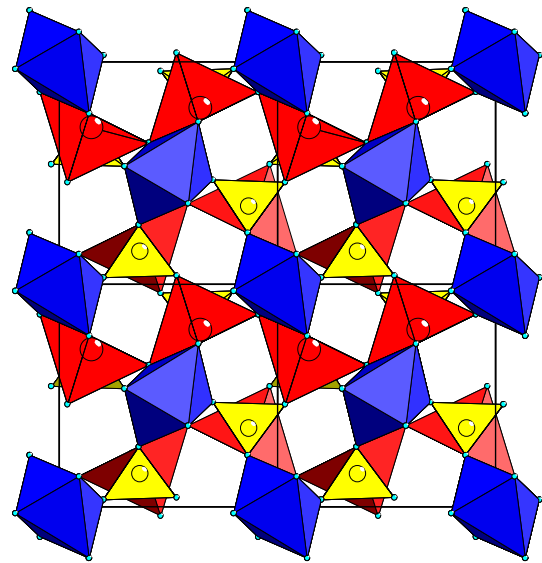
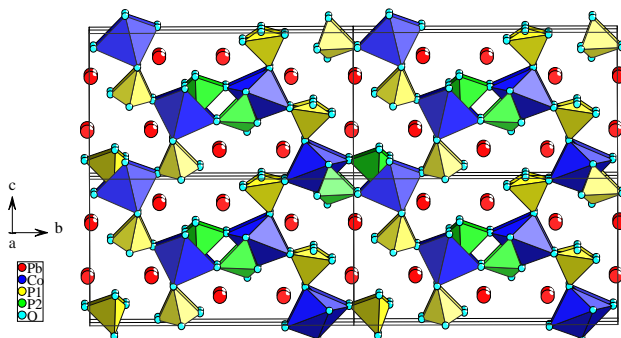


Abb. 9.3 : Projektion der
Kristallstruktur von
InCoOPO₄ in Richtung [001]



Pb₂Co(PO₄)₂ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ und bildet eine leicht verzerrte Variante der Ba₂Co(PO₄)₂-Struktur aus, die bei sehr ähnlichen Gitterkonstanten in der Raumgruppe $P2_1/n$ zu beschreiben ist. Die Unterschiede betreffen hauptsächlich die Umgebungen von Blei- bzw. Bariumatomen und sind auf die freien Elektronenpaare der Pb²⁺-Ionen zurückzuführen (Abb. 9.5).

Abb. 9.5: Die Projektion der Kristallstruktur von Pb₂Co(PO₄)₂ entlang [100]

Die Struktur von $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$ ist neu. Ein Teil der Metall-Punktlagen wird allein von Cobaltatomen, der andere Teil gemeinsam von Cobalt- und Indiumatomen besetzt (Abb. 9.6). Die Polyeder um Co (Oktaeder und trigonale Bipyramide) sind zu $\text{Co}_8\text{O}_{28}\text{O}_{4/2}$ Ringen verknüpft (Abb. 9.7), die durch Eckenverknüpfung parallele Stränge längst [100] bilden. Diese sind jeweils von vier Stapeln aus $(\text{In/Co})_6\text{O}_{26}$ Kettenstücken (Abb. 9.8) umgeben, die aus skew-kantenverknüpften $(\text{In/Co})\text{O}_6$ -Oktaedern bestehen.

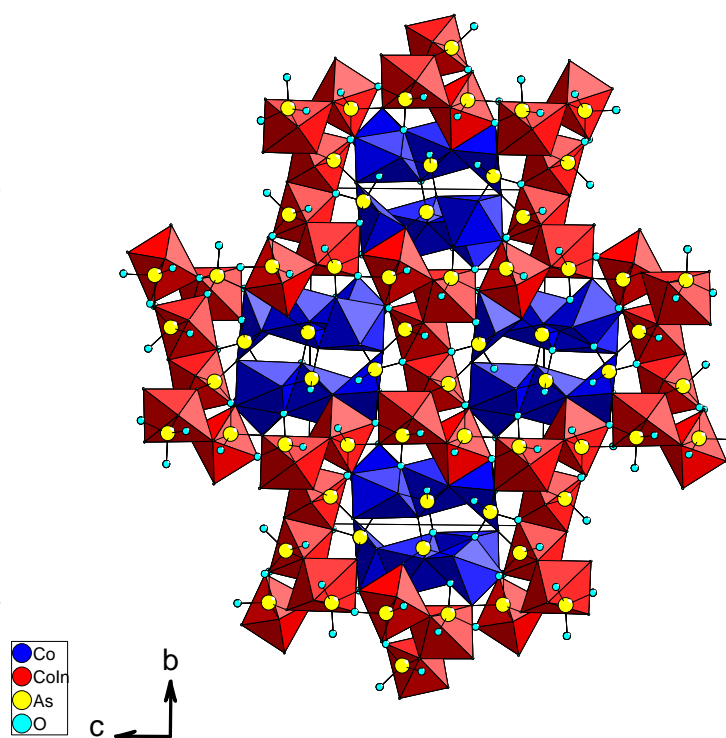


Abb. 9.6 : Projektion der Struktur von $\text{InCo}_6(\text{AsO}_4)_5$ in Richtung [100]
(rot: $(\text{In/Co})\text{O}_6$ -Oktaeder, blau: CoO_6 -Oktaeder und trigonale Bipyramiden CoO_5)

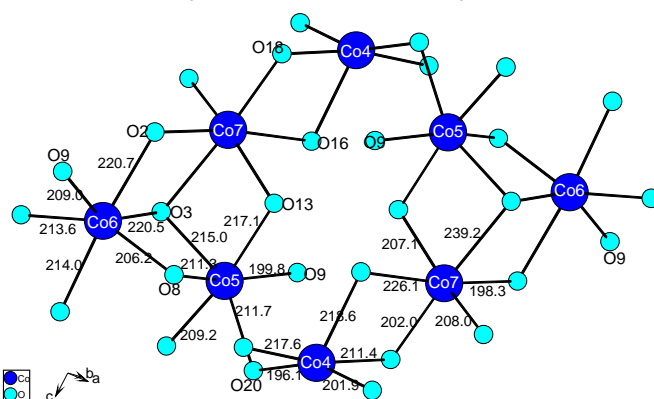


Abb. 9.7: Ringförmiges $\text{Co}_8\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}$ -Primär-Bauelement der Co-O Teilstruktur

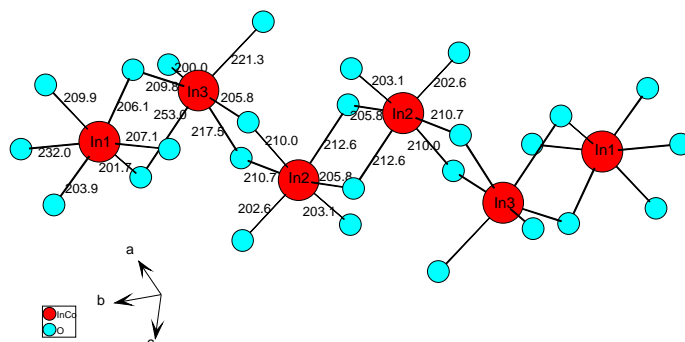


Abb. 9.8: $(\text{In/Co})_6\text{O}_{26}$ -Kettenstück aus skew-kantenverknüpften Oktaedern (In1 bis In3 bezeichnen die Atome der In/Co-Mischpunktlagen)

In der gemischtvalenten Verbindung $\text{Tl}_4\text{Fe}^{3+}_4\text{Fe}^{2+}_3\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ mit einer neuen Struktur sind die Fe^{3+} -Ionen oktaedrisch, die Fe^{2+} -Ionen zum Teil oktaedrisch, zum Teil trigonal bipyramidal koordiniert. Die Fe^{3+}O_6 -Oktaeder bilden durch Kantenverknüpfung Ketten mit alternierenden Fe-Fe-Abständen, die durch die Polyeder um Fe^{2+} zu Schichten verknüpft werden. Die Schichten sind über AsO_4 -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Netz ver-

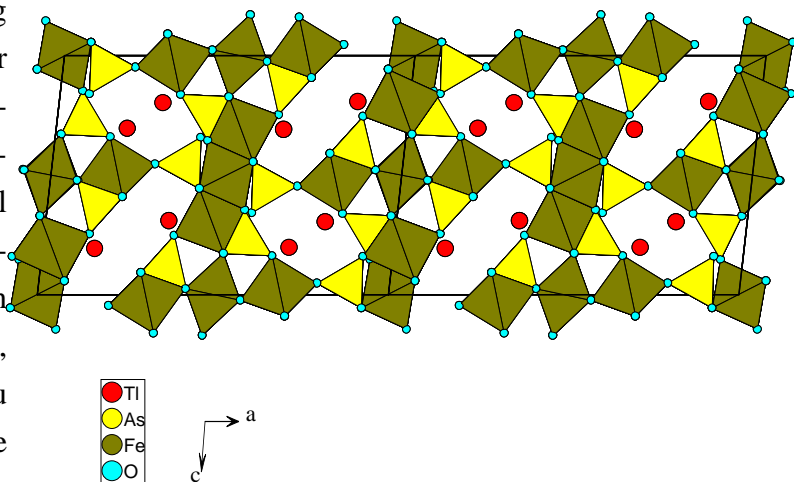


Abb. 9.9: Projektion der Struktur von $\text{Tl}_4\text{Fe}_7\text{O}_2(\text{AsO}_4)_6$ in Richtung [010]

$\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{PbCo}_2(\text{VO}_4)_2$ kristallisieren tetragonal in der azentrischen Raumgruppe $I4_1cd$ im $\text{SrCo}_2(\text{VO}_4)_2$ -Typ. $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ ist das erste Arsenat mit dieser, bisher nur bei Vanadaten beobachteten Struktur. CoO_6 -Oktaeder bilden durch skew-Kantenverknüpfung parallele, schraubenförmige Stränge, die durch AsO_4 - bzw. VO_4 -Tetraeder verknüpft werden. Die Pb-Atome liegen in Tunneln mit rautenförmigem Querschnitt (Abb. 9.10).

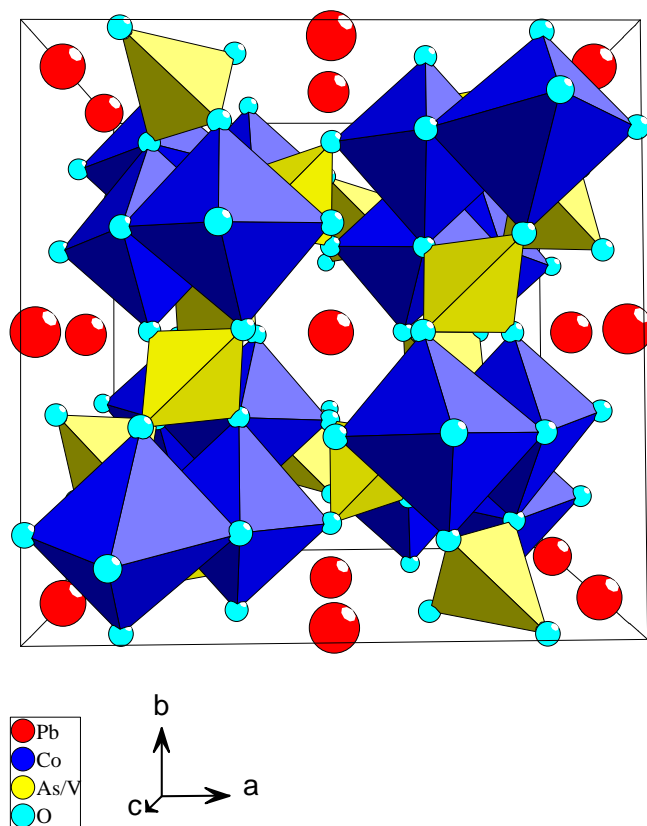


Abb. 9.10: Struktur von $\text{PbCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ in zentralperspektivischer Ansicht und Blick entlang [001]

$\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$ ist isotyp zu den Verbindungen $\text{Zn}_2\text{GaV}_3\text{O}_{11}$ und $\text{Mg}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{GaV}_3\text{O}_{11}$. Während jedoch dort Zn- und Ga- bzw. Mg-Atome jeweils in statistischer Verteilung vorliegen, sind In- und Co-Atome geordnet. Die Co-Atome sind je zur Hälfte oktaedrisch und trigonal bipyramidal koordiniert. Diese Polyeder bilden Co_4O_{18} Kettenstücke, die durch VO_4 -Tetraeder und V_4O_{14} -Kettenstücke vernetzt werden. Letztere bestehen aus zwei VO_4 -Tetraedern und zwei trigonalen Bipyramiden VO_5 (Abb. 9.11).

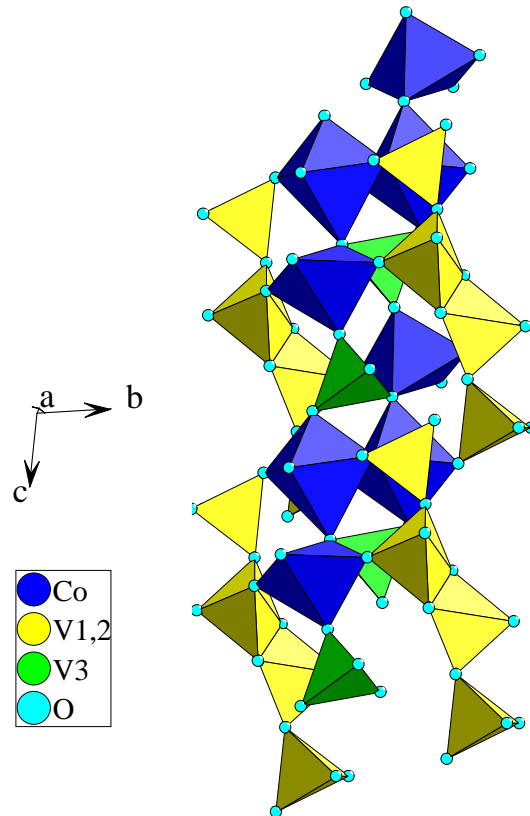


Abb. 9.11 : Verknüpfung zwischen Co_4O_{18} -Einheiten (blau), V_4O_{14} -Kettenstücken (gelb) und VO_4 -Tetraedern (grün) in der Struktur von $\text{InCo}_2\text{V}_3\text{O}_{11}$

Die gemischtvalente Verbindung $\text{Co}^{2+}_3\text{Co}^{3+}(\text{VO}_4)_3$ kristallisiert im Lyonsit $\text{Cu}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_4(\text{VO}_4)_6$ Strukturtyp. Die Co^{2+} Kationen liegen in trigonal prismatischer und in oktaedrischer Koordination vor. Diese Polyeder bilden parallele Stränge, die zu großen Röhren verknüpft sind, in deren Mitte, verbunden durch VO_4 -Tetraeder, ein Strang aus flächenverknüpften Co^{3+}O_6 -Oktaedern liegt. Co^{3+} muß durch eine Splitlage beschrieben werden (Abb. 9. 12).

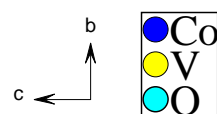


Abb. 9.12: Projektion der Struktur von $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{VO}_4)_3$ in Richtung [100]

Einzelne Einkristalle des quaternären Vanadats $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$ entstanden bei der Oxidation einer Pb/Cu/V-Legierung, die Spuren von Eisen enthielt. In größerer Menge, aber nicht phasenrein, konnte die Verbindung durch Umsetzung eines entsprechenden Oxidgemenges erhalten werden. In der Struktur sind Fe^{3+} - und Cu^{2+} -Ionen wahrscheinlich statistisch auf zwei Punktlagen mit oktaedrischer Sauerstoffumgebung verteilt, während eine weitere, trigonal bipyramidal umgebene Position nur von Cu^{2+} -Ionen besetzt ist. Die Metall-Sauerstoff-Polyeder sind über Ecken, Kanten und auch über Flächen zu Schichten verknüpft. Bei deren Vernetzung durch VO_4 -Tetraeder entstehen große Kanäle, in denen die Bleiatome liegen (Abb. 9.13)

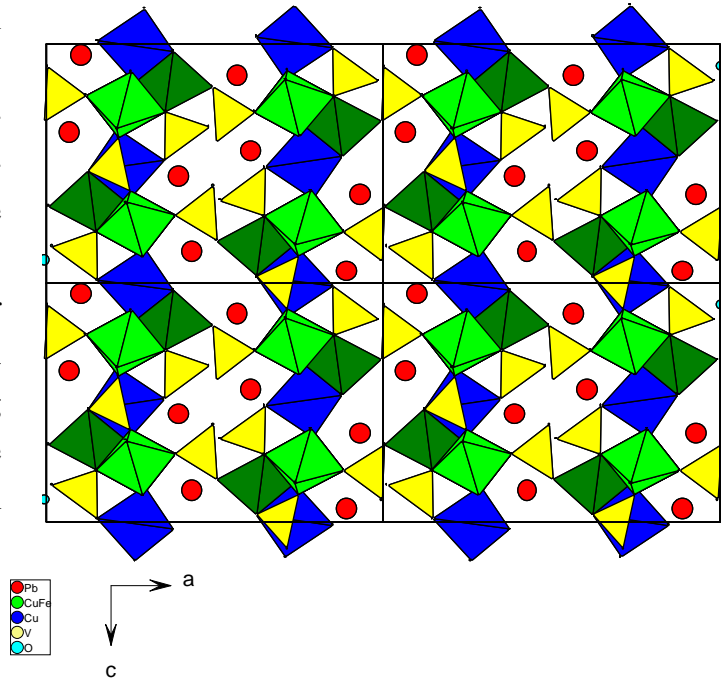


Abb. 9.13: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{FeO}_2(\text{VO}_4)_3$ in Richtung $[010]$

In dem Metatellurat $\text{PbCu}(\text{TeO}_5)_2$ bilden TeO_5 -Oktaeder durch abwechselnde trans- und cis-Eckenverknüpfung gewellte Achter-Einfachketten.

Die Kupferatome mit teils leichter, teils stärker verzerrt quadratisch planarer Umgebung bilden durch trans-Eckenverknüpfung zwei Arten von Ketten, eine Zweier- und eine Vierer Einfachkette. Die Eckenverknüpfung dieser Bauelemente führt wieder zu Tunneln, in denen sich die Bleiatome befinden (Abb. 9.14).

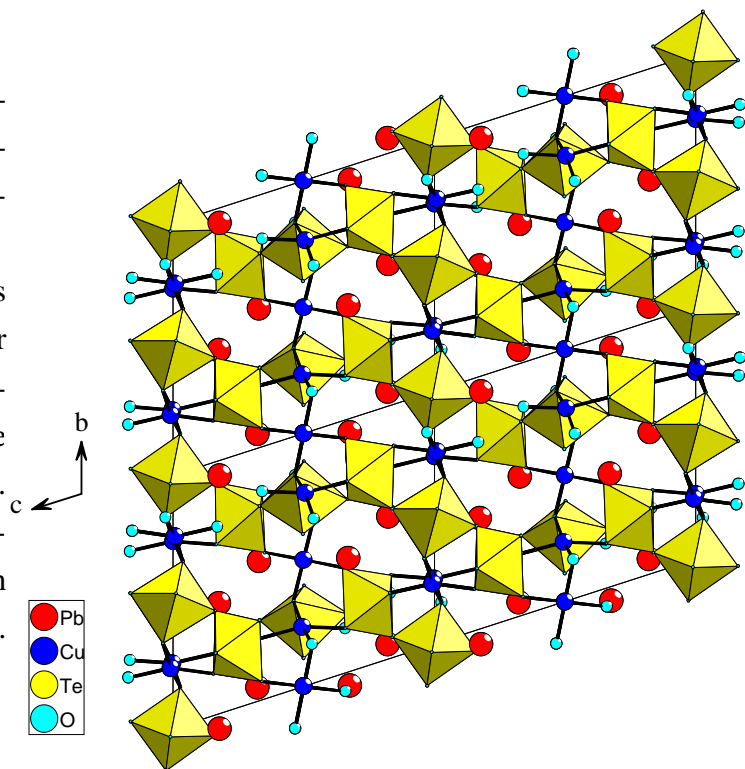


Abb. 9.14: Projektion der $\text{PbCu}(\text{TeO}_5)_2$ -Struktur entlang $[100]$

IV Literatur

- [1] R. Hoppe, H. J. Röhrborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **327** (1964), 199
- [2] R. Hoppe, *J. Solid State Chem.*, **65** (1986), 127
- [3] R. Hoppe, H. J. Röhrborn, *Naturwissenschaften*, **12** (1961), 453
- [4] H-D. Wasel-Nielen, R. Hoppe, *Z. Anorg Allg.Chem.*, **36** (1968), 359
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. rev.*, **108** (1957), 1175
- [6] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Physik*, **B 64** (1986), 189
- [7] W. Schauerte, H-U. Schuster, N. Knauf, R. Müller, *Z. Anorg Allg.Chem.*, **616** (1992), 186
- [8] B. Cogel, H.- J. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993), 1765
- [9] H.-U. Schuster, J. Wittrock, *J. Therm Anal.*, **39** (1993), 1397
- [10] H.-M. Schwunck, P. Moser und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624** (1998), 1262
- [11] H.-M. Schwunck, P. Moser und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625** (1999), 407
- [12] H.-M. Schwunck, P. Moser und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625** (1999), 463
- [13] H.-M. Schwunck, Dissertation, Köln (1998)
- [14] P. Moser, H.-M. Schwunck und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624** (1998), 1256
- [15] P. Moser, W. Jung und H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (1997), 1781-1785
- [16] P. Moser und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624** (1997), 1251
- [17] P. Moser und W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626** (2000), 1421-1425
- [18] P. Moser, Dissertation, Köln (1998)
- [19] P. Moser, Dissertation, Köln (1998)
- [20] A. Panahandeh, W. Jung., *Z. anorg. Allg. Chem.*, **629** (2003), 1651-1660
- [21] A. Panahandeh, *Dissertation*, Köln (2003)
- [22] A. Czybulka, *Ofensteuerprogramm OFENE*, Universität zu Köln (1990), unveröffentlicht
- [23] PCPDFWIN-Datei, X-Ray Power Data File, *Amer. Soc. F. Test. Mat.*, Philadelphia 3, Pa., 1990 und 1995
- [24] K. Horns, *Phillips-Universität Marburg*, Fachbereich Chemie (1997)
- [25] R. Buschmann, *Programm ABSREF*, Universität zu Köln
- [26] X-Red 1.07, *STOE&CIE GmbH*, Darmstadt (1996)
- [27] X-STEP 2.11, *STOE&CIE GmbH*, Darmstadt (1996)
- [28] X-Shape 1.01, *STOE&CIE GmbH*, Darmstadt (1996), basierend auf dem Programm HABITUS, W. Herrendorf, Universität Giessen
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Programm zur Kristallstrukturlösung*, Universität Göttingen (1997)
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Universität Göttingen (1997)
- [31] Visual X^{pow} 3.01, *STOE&CIE GmbH*, Darmstadt (1996)
- [32] STOE&CIE GmbH, *Win X^{pow} 1.07*, Darmstadt (2000)
- [33] ICSD-Gmelin Institut, Retrieve 2.01, FIZ Karlsruhe (1997)
- [34] PCPDFWIN International Centre for Diffraction Data
- [35] MICROCAL-ORIGIN 6, *Microkal SOFTWARE INC.*, One Roundhouse Plaza, Northampton, USA

- [36] A. L. Spek, PLATON-97, Universität Ültrecht (1997)
- [37] K. Brandenburg, M. Berndt, G. Bergerhoff, *DIAMOND 1.1 Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Bonn (1995)
- [38] K. Brandenburg, M. Berndt, G. Bergerhoff, *DIAMOND 2.1 Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Bonn (1995)
- [39] Fa.Stoe & Cie, X-Area, *Programm zur Diffraktometersteuerung und Aufarbeitung von Intensitätsdaten*, Darmstadt, 2000
- [40] A. C. Larson, Crystallographic Computing, Ed. F. R. Ahmed, Munksgaard, Copenhagen, (1979), **291**
- [41] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, **1989**, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo).
Netzsch: Bedienungsanleitung Simultan-Thermo-Analyse STA 409 C, Selb.
- [42] A. Kettrup, *Analytiker-Taschenbuch*, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo), **1984**
- [43] N. Faza, W. Treutmann und D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 267, 687-698
- [44] Osterloh D., Müller-Buschbaum Hk., *ZNBSE* **49b** (1994), 923-926
- [45] Wichmann R. , Müller-Buschbaum Hk., *Revue de Chimie Minerale* (1986), **23**, 1-7
- [46] Wichmann R. , Müller-Buschbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534** (1986), 153-158
- [47] M. von Postel , Müller-Buschbaum Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **615** (1992), 97-100
- [48] Hk. Müller-Buschbaum, St. Scheske, *J. Less-Comm. Met.*, **171**, (1991) 313-320
- [49] Bircsak, Z. ; Harrison, W. T. A, *Acta Crystallographica C* (39,1989-)(1998), **54**, 1554
- [50] Eymond, S.; Durif, A.; Martin, C, *Compt.Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Akademie des Sciences*, Serie C, Sc.Ch. (1969), **268**, 1694-1696
- [51] Wichmann, R; Müller-Buschbaum, Hk, *Revue de Chimie Minerale* (1984), **21**, 824-829
- [52] Stadelmaier, H. H.; Manaktala, H. K., *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982) (1975), 31, 374-378
- [53] Jeitscko, W. ; Floerke, U. ; Scolz .U.D , *Journal of Solid State Chemistry*(1984), 52, 320-326
- [54] Menoni, C. S. ; Spain, I. L, *Physikal Review*, Serie 3.-B Condensed Matter (18,1978-(1987), **35**; 7520-7525
- [55] H.-M. Schwunck, P. Moser und W. Jung., *Z. anorg. Allg.Chem.*, **625** (1999), 407-410
- [56] A. Modaressi, A. Cortois, R. Gerardin, B. Malaman, G. Greitzer, *J. Solid State Chem.*, **1981**, 40, 301-311
- [57] P. G. Negornyi, A. A. Kapschuk, N. V. Stus, N. S. Svobodyanik, A. N. Cherneg, *Zh. Neorg. Khim.*; **1991**, 36, 2766.
- [58] Lavrov, A. V. , Nikolaev V. P. , Sadikov G. G.; Porai-Koshits, M. A. , *Doklady Akademii Nauk*, SSSR (1982), 343-346
- [59] Gaubischer, J.; Orsini, F. ;le Mercier, T.; Florente, S.; Villesuzanne, A.; Angenault, J, Quarton. M., *Journal of Solid State Chemistry* (2000), **150**, 250-257

- [60] K.-F. Hesse, L. Cemic, *Z. Kristallph*, **209**, (1994), 346
- [61] K.-F. Hesse, L. Cemic, *Z. Kristallph*, **209**, (1994), 660
- [62] M. Lujan, F. Kukel, H. Schmid, *Z. Naturforschung* **B49** (1994), 1256-1262
- [63] R. Hammond, J. Barbier, *Acta Cryst (1996)*, **B52**, 440-449
- [64] Elammari L., Elounadi B., *JCPBA*, **88** (1991), 1969-1974
- [65] S. Jaulmes, G. Wallez, A. Elfakir, M. Quarton, *C. R. Acad Sci. Paris t.*, **315** Serie II (1992)(1884-1993), 941-945
- [66] S. Jaulmes, G. Wallez, A. Elfakir, M. Quarton, *J. Solid State Chem.*, 114(123-128)
- [67] M. Adraschke, K.-J. Range, C. Weigt, U. Schießl, F. Rau, *Z. Naturforschung*, **B 49** (1994), 1282-1288
- [68] Duc Tran Qui; Grenier, J. C ; Durif, A.; Guitel J.C., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, (72, 1949-100, 1977) (1967), **90**, 252-256
- [69] Rakotomanahina-Rolaisoa. , *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* , **93**(1970), 43
- [70] F. Liebau, *Struktural Chemistry of Silicates, Struktural, Bonding and Clasifikation*, 70
- [71] Sauerbrei E. E., Faqqiau R. , Carlo C, *Acta Crystall. B ACBCA* , **30** (1974), 2907-2909
- [72] Sauerbrei E. E., Faqqiau R. , Carlo C, *Acta Crystall. B ACBCA* , **29** (1973), 2304-2306
- [73] Bernier J. C, Poix P. , Mischel A. , *Bulletin de la BSCFA* **1963**(1963), 1724-1728
- [74] Fuess H., Bertaut E. F. Pautheut R., Durif A., *ACBCA* **26** (1970), 2036-2046
- [75] Fuess H., Bertaut E. F. Pautheut R., Durif A., *ACBCA* **26** (1970), 2036-2046
- [76] Jasper -Toennies B. , Müller-Buschbaum Hk., *Z. anorg.Allg.Chem.*, **508**'(1984), **7-11**
- [77] Müller-Buschbaum Hk., Kobel M., *JALCE* **176**'(1991), 39-46
- [78] Oka Y, Yoa T , Yamamoto N., Ueda Y , *JSSCB* **141** (1998), 133-139
- [79] Wang P. L , Werner P. E. , Nord AG, *ZEKRD* **198** (1992), 271-270
- [80] Wang P. L , Werner P. E. , Nord AG, *ZEKRD* **198** (1992), 271-270
- [81] Wang P. L , Werner P. E. , Nord AG, *ZEKRD* **198** (1992), 271-276
- [82] Muraschov E. V., Velikonyi Yu A, Zhuravlev V. D., *ZNOKA* **38** (1994) 1453-1454
- [83] Osterloh D., Müller-Buschbaum Hk., *ZNBSE* **49b** (1994) 923-926
- [84] Wichmann R. , Müller-Buschbaum Hk., *ZAACA* **534** (1986) 153-158
- [85] Gouzalez C., Gaitan M , Lopez M. L., Veiga M.L., Saez Puche R, Rico, *JMTSA* **29** (1994) 3458-3460
- [86] Bernier J. C. , Poix P., Mischel A. , *Bulletin de la BSCFA* **1963** (1963), 445-446
- [87] Leonidova, O. N., Voronin, *Zhurnal Strukturnoi Chemie (Issue, 1981)* **2000**, 44, 277
- [88] Bernier J. C., Both E. , *MRBUA* **8** **1963** (1973), 253-260
- [89] Wang P. L. , Werner P. E. , Nord A.G., *ZEKRD* **198**(1973), 271-276
- [90] Abrahams I, Krok F. , Bogus W, *DDBPE* **39** (1994) , 75-80
- [91] Abrahams I., Krok F. , Nelstrop JAG, *SSIOD* **90** (1996), 57-65
- [92] Müller C, Anne M, Backmann M , *SSIOD* **114** (1996), 27-3
- [92a] Hughes, J. M.; Starkey, S. J.; Malinconico, M. L.; Malinconico L. L., *American Mineralogist* (1987), **72**, 1000-1005
- [93] Müller-Buschbaum Hk., Müller C., *J. of Alloys and Compounds*, **191**'(1993), 251-253
- [94] Müller-Buschbaum Hk., Müller C., *J. of Alloys and Compounds*, **185**'(1992), 163
- [95] I. D. Brown, M. O'Keffe, A. Navrotsky, *Struktural and Bonding in Crystals*, VoI.II, 1-30

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Walter Jung gilt mein Dank für seinen Rat und seine Unterstützung während dieser Arbeit. Weiterhin danke ich ihm für sein stetes Interesse und die guten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich für die finanzielle Unterstützung während der Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. Walter Jung, Herrn Priv. Doz. Dr. M. Wickleder und Herrn Dr. Ingo Pantenburg gilt mein Dank für DTA/TG-, CAD4- und IPDS- Messungen.

Herrn Dr. Dirk Hinz-Hübner gilt mein Dank für die Unterstützung bei allen Problemen mit Röntgen-Pulverdiffraktogrammen und für viele Ratschläge.

Frau Dr. Heike Fischer danke ich herzlich für die Hilfe bei allen kristallographischen Problemen für Anregungen und gute Tipps während und im besonderen in der Endphase dieser Arbeit. Vielen Dank für so viel persönliche Unterstützung.

Meinen Laborkollegen Holger, Monika, Claudia, Wassiliki, Oliver, Anja, Gabi und Martin gebührt mein großer Dank für die moralische Unterstützung, Rat und die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren.

Allen anderen Arbeitskollegen, die nicht namentlich erwähnt sind, gilt ebenfalls mein Dank.

Besonderer Dank gebührt den Angestellten des Institutes, zu nennen sind hier vor allem Ingrid Müller und Horst Schumacher, für die vielen durchgeführten Messungen an den Geräten und die unzähligen kleinen und großen Gefälligkeiten zwischendurch.

Zum Schluss gilt natürlich mein großer Dank meinen Eltern und Freunden, ohne deren Unterstützung in den letzten Jahren dies alles nicht möglich gewesen wäre.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegen hat, daß sie noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. W. Jung betreut worden.

Lebenslauf

Persönliche Daten :

Name : Pavlina Savova Choleva
Geburtsdatum: 23. Januar 1974 in Galabovo, Bulgarien
Familienstand : verheiratet, ein Sohn

Schulbildung :

1981-1984 Grundschole : "Maksim Gorki" Pernik, Bulgarien
1984-1988 Hauptschole : "Maksim Gorki" Pernik, Bulgarien
1988-1992 Gymnasium : "Hristo Smirneniski " Pernik, Bulgarien

Hochschulbildung :

WS 1992/93 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Sofia
Januar –Juni 1997 Diplomarbeit : „Lebenszeit von stationären dünnen flüssigen Filmen“
Leitung : Prof. Dr. R. Tsekov, Chemie- Institut, Universität Sofia,
1126 Sofia, Bulgarien, J. Bouchier Str. 1

Promotionszeit :

Januar 2001-Juli 2004 Dissertation : "Oxidation heterogener Legierungen -
Synthese und Kristallstrukturen neuer Phosphate, Arsenate und
Vanadate von Cobalt und Eisen mit Indium, Thallium und Blei sowie
eines Blei-kupfertellurats"
Leitung: Prof. Dr. W. Jung, Institut für Anorganische Chemie,
Universität zu Köln
D- 50939 Köln, Greinstraße 6